ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

143. BAND, 1. HEFT

MIT 12 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben August 1929

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Günther Briegleb, Die dynamisch-allotropen Zustände des Selens. I. (Mit 10 Figuren im Text.) (Eingegangen am 2. 8. 29.)

Hans Kohner und *Maria-Luise Gressmann*, Über die Konzentrationsabhängigkeit der Molrefraktion einiger Säuren in wässeriger Lösung. XII. Mitteilung der „Refraktometrischen Untersuchungen" von K. Fajans und Mitarbeitern. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 8. 29.)

A. Hantzsch und *F. Dürigen*, Über die chemischen Veränderungen von Säuren und Salzen in Lösung auf Grund refraktometrischer Daten. II. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 8. 29.)

Otto Hahn und *Ludwig Imre*, Über die Fällung und Adsorption kleiner Substanzmengen. III. Mitteilung: Der Adsorptionssatz, Anwendungen, Ergebnisse und Folgerungen. (Eingegangen am 7. 8. 29.)

Gerhart Jander und *Theodor Aden*, Über die Änderung der optischen Absorption im sichtbaren und ultravioletten Gebiet bei Aggregationsvorgängen in alkalischen und sauren Lösungen amphoterer Oxydhydrate. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 8. 29.)

Thomas Iredale, Die Berechnung der Oberflächenspannung aus dem Tropfengewicht. (Eingegangen am 7. 8. 29.)

E. Cremer und *G.-M. Schwab*, Über einen möglichen Zusammenhang zwischen Aktivierungswärme und Aktivität bei Kontaktkatalysen. (Eingegangen am 8. 8. 29.)

E. Cremer, Über das katalytische Verhalten der Oxyde seltener Erden. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 8. 8. 29.)

B. Rabinowitsch, Über die Viskosität und Elastizität von Solen. (Mit 11 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 8. 29.)

A. Koenig und *O. H. Wagner*, Über die Bildung von Hydrazin bei dem elektrischen Abbau von Ammoniak. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 8. 29.)

Zur Bestimmung der Konfiguration raumisomerer Äthylenderivate.

Von

K. v. Auwers und L. Harres.

(Eingegangen am 6. 7. 29.)

Die von Langseth vertretene Anschauung, dass gleiche Unterschiede im Grade der Symmetrie bei raumisomeren Äthylenverbindungen und ortsisomeren Benzolderivaten sämtliche physikalischen Eigenschaften der Substanzen gleichartig beeinflussen, und daher die Konfiguration von Äthylenderivaten aus der Struktur aromatischer Verbindungen erschlossen werden könne, wird an einer Reihe entsprechend ausgewählter Ester geprüft. Anhangsweise wird untersucht, ob man, wie Langseth meint, in ähnlicher Weise die Konfiguration von Oximen bestimmen kann.

In seinem Lehrbuch der Stereochemie[1]) hat Werner, ausgehend von der Tatsache, dass die cis-Formen geometrisch-isomerer Äthylenverbindungen tiefer schmelzen als die trans-Formen, den Gedanken ausgesprochen, dass wahrscheinlich allgemein von isomeren Verbindungen die symmetrischer gebauten die höheren Schmelzpunkte besitzen. Als Beispiele führt er die ortho- und para-Derivate des Benzols an und setzt diese in Parallele zu den cis- und trans-Verbindungen:

$$\begin{array}{c} H-C-CO_2H \\ \| \\ H-C-CO_2H \end{array} \qquad \begin{array}{c} H-C-CO_2H \\ \| \\ HO_2C-C-H \end{array}$$

Schmelzpunkt 130° — Schmelzpunkt 286–287°

H, H / CO_2H, CO_2H (o-Phthalsäure) — H, HO_2C / CO_2H, H (Terephthalsäure)

Schmelzpunkt 184° — sublimiert unzersetzt.

Zwar warnt Werner davor, auf Grund jener Regel stets die höher schmelzende Verbindung als trans-Form ansehen zu wollen, glaubt aber andererseits, dass ein Vergleich mit Benzolderivaten brauchbare Schlüsse hinsichtlich der Konfiguration stereoisomerer Äthylenverbindungen gestatten könne. Er führt dies am Beispiel der Croton- und Toluylsäuren aus und zeigt, dass man auf diesem Wege zu Raumformeln für die Crotonsäuren und ihre β-Chlorderivate kommt, die den Wislicenusschen entgegengesetzt sind.

---

[1]) Werner, Lehrbuch der Stereochemie. Jena 1904.

Vor einigen Jahren hat LANGSETH[1]) den Gedanken WERNERS wieder aufgenommen und weiter entwickelt. Er ist der Ansicht, dass der Unterschied im Grade der Symmetrie — plansymmetrischer oder axialsymmetrischer Bau — nicht nur in den Schmelzpunkten, sondern in allen physikalischen Eigenschaften der Isomeren zum Ausdruck kommen müsse, und sucht dies an der Hand zahlreicher Beispiele nachzuweisen.

Da die Bestimmung der Konfiguration von Äthylenverbindungen in der Regel ein ebenso schwieriges wie theoretisch wichtiges Problem ist, haben wir, in Anknüpfung an frühere Untersuchungen des einen von uns, die Grundlage von LANGSETHs Arbeit und die Berechtigung seiner Schlüsse einer näheren Untersuchung unterworfen, über deren Ergebnis wir im folgenden berichten.

Wir haben uns zunächst mit dem Vergleich zwischen substituierten Acrylsäuren, zu denen auch die Zimtsäuren gehören, und Derivaten der Toluylsäuren bzw. Diphenylcarbonsäuren beschäftigt, jedoch hierfür ausschliesslich deren Ester benutzt, während LANGSETH im wesentlichen die freien Säuren einander gegenübergestellt. In der folgenden Tabelle 1 sind den Acrylsäurederivaten diejenigen Formeln gegeben, die den übereinstimmenden Ergebnissen der Arbeiten von MICHAEL[2]), PFEIFFER[3]) und dem einen von uns[4]) entsprechen; an der Richtigkeit dieser Formeln dürfte kein Zweifel mehr bestehen. Die Konstanten der Tabelle entstammen zum Teil älteren Untersuchungen, zum Teil liegt ihnen das im experimentellen Teil zusammengestellte Material zugrunde. Vereinzelte kleine Abweichungen gegen frühere Angaben beruhen auf neuen Berechnungen; insbesondere sind einige unrichtig berechnete Werte von n_D durch richtige für n_{He} ersetzt worden. Die Siedepunkte sind der Kürze halber nur in Mittelzahlen angegeben. Werte, die für höhere Temperatur gelten, sind durch Kursivdruck gekennzeichnet.

Die Analogie im Verhältnis der Konstanten isomerer Acrylsäureester und entsprechend gebauter aromatischer Verbindungen sollte am klarsten bei den Stammsubstanzen, also erstens bei den Crotonsäure- und Toluylsäureestern (Nr. 1 bis 4) hervortreten. Ein Vergleich der Zahlen lehrt jedoch, dass die Analogie nicht vollkommen ist, denn von den Crotonsäureestern hat die cis-Verbindung den höheren

---

[1]) LANGSETH, Z. physikal. Chem. **118**, 49. 1925. [2]) Vgl. besonders MICHAEL, J. pr. Chem. (2) **52**, 289, 349. 1895. [3]) PFEIFFER, Z. physikal. Chem. **48**, 55. 1904. [4]) AUWERS und WISSEBACH, Berl. Ber. **56**, 715. 1923.

Tabelle 1.

Nr.	Formel	Siedepunkt i.Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$ %
1	$H-C-CO_2C_2H_5$ [1] $\parallel$ $H-C-CH_3$	130	0·924	1·4254	+ 0·41	+ 0·46	+ 16	+ 19
2	$H-C-CO_2C_2H_5$ [2] $\parallel$ CH_3-C-H	138·5	0·919	1·4250	+ 0·54	+ 0·58	+ 20	+ 21
3	$-CO_2C_2H_5$ [3] $-CH_3$	227	1·033	1·5082	+ 0·49	+ 0·55	+ 27	+ 30
4	$-CO_2C_2H_5$ [4] CH_3-	235·5	1·025	1·5085	+ 0·73	+ 0·80	+ 33	+ 35
5	$Cl-C-CO_2C_2H_5$ [5] $\parallel$ $H-C-CH_3$	58 (12″)	1·100	1·4530	+ 0·34	+ 0·36	+ 13	+ 17
6	$Cl-C-CO_2C_2H_5$ [6] $\parallel$ CH_3-C-H	61 (10″)	1·102	1·4532	+ 0·31	+ 0·33	+ 15	+ 18
7	$Cl-$ $-CO_2C_2H_5$ $-CH_3$	122 (10″)	1·163	1·5248	+ 0·48	+ 0·51	+ 27	+ 29
8	$Cl-$ $-CO_2C_2H_5$ CH_3-	129·5 (9″)	1·165	1·5250	+ 0·43	+ 0·46	+ 28	+ 30
9	$Br-C-CO_2C_2H_5$ $\parallel$ $H-C-CH_3$	69·5 (12″)	1·393	1·4759	+ 0·16	+ 0·17	+ 13	—
10	$Br-C-CO_2C_2H_5$ $\parallel$ CH_3-C-H	75·5 (12″)	1·403	1·4768	+ 0·04	+ 0·05	+ 11	+ 12
11	$Br-$ $-CO_2C_2H_5$ $-CH_3$	136 (10″)	1·393	1·5440	+ 0·39	+ 0·42	+ 25	+ 27
12	$Br-$ $-CO_2C_2H_5$ CH_3-	140 (11″)	1·390	1·5447	+ 0·43	+ 6·46	+ 28	+ 29

[1]) Isocrotonsäureäthylester (Ann. Chem. **432**, 61. 1923). [2]) Crotonsäureäthylester (Berl. Ber. **45**, 2793, 2806. 1912). [3]) Ann. Chem. **408**, 252. 1915. [4]) Berl. Ber. **45**, 2769, 2780. 1912. [5]) Ann. Chem. **432**, 62. 1923. [6]) Ann. Chem. **432**, 61. 1923.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Formel	Siedepunkt i.Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$ %
13	$H-C-CO_2C_2H_5$ [1] ‖ $Cl-C-CH_3$	50 (10″)	1·086	1·4543	+ 0·69	+ 0·72	+ 30	+ 33
14	$H-C-CO_2C_2H_5$ [2] ‖ CH_3-C-Cl	66 (10″)	1·101	1·4595	+ 0·61	+ 0·64	+ 24	+ 26
15	(Benzolring) $CO_2C_2H_5$, CH_3, Cl	118·5 (9″)	1·163	1·5271	+ 0·57	+ 0·61	+ 30	+ 33
16	(Benzolring) $CO_2C_2H_5$, Cl, CH_3	134 (12″)	1·161	1·5251	+ 0·54	+ 0·58	+ 27	+ 29
17	$CH_3-C-CO_2C_2H_5$ [3] ‖ $H-C-CH_3$	49 (11″)	0·917	1·4308	+ 0·30	+ 0·33	+ 12	+ 15
18	$CH_3-C-CO_2C_2H_5$ [4] ‖ CH_3-C-H	55·5 (11″)	0·924	1·4353	+ 0·35	+ 0·37	+ 15	+ 17
19	(Benzolring) CH_3, $CO_2C_2H_5$, CH_3	118·5 (12″)	1·017	1·5086	+ 0·63	+ 0·67	+ 29	+ 31
20	(Benzolring) CH_3, CH_3, $CO_2C_2H_5$	134 (15″)	1·025	1·5149	+ 0·70	+ 0·74	+ 32	+ 35
21	$H-C-CO_2C_2H_5$ [5] ‖ $H-C-C_6H_5$	125 (12″)	1·048	1·5442	+ 1·36	+ 1·45	+ 63	+ 72
22	$H-C-CO_2C_2H_5$ [6] ‖ C_6H_5-C-H	142 (12″)	1·049	1·5598	+ 1·95	+ 2·10	+ 92	+ 105
23	(Benzolring) CO_2H_5, C_6H_5	166·5 (10″)	*[1·069]* [7]	*[1·5556]* [7]	+ *0·85*	+ *0·90*	+ *34*	+ *37*
24	(Benzolring) $CO_2C_2H_5$, C_6H_5	195 (15″)	*[1·084]* [7]	*[1·5829]* [7]	+ *1·55*	+ *1·67*	+ *70*	+ *78*

[1]) Ann. Chem. **432**, 62. 1923. [2]) Ann. Chem. **432**, 61. 1923. [3]) Angelicasäureäthylester (Ann. Chem. **432**, 71. 1923). [4]) Tiglinsäureäthylester (Ann. Chem. **432**, 71. 1923). [5]) Allozimtsäureäthylester (J. pr. Chem. [2] **84**, 85. 1911). [6]) Zimtsäureäthylester (J. pr. Chem. [2] **84**, 84. 1911). [7]) Werte von d_4^{56} und n_{He}^{56}.

Brechungsindex, von den Toluylsäureestern aber nicht das ortho-, sondern das para-Derivat. Bei den Zimtsäure- und Diphenylcarbonsäureestern (Nr. 21 bis 24) wird die Analogieregel zwar nirgends durchbrochen, jedoch fällt es auf, dass die Dichten der stereoisomeren Zimtester fast gleich sind, während sie bei den Vergleichssubstanzen wesentlich voneinander abweichen.

Tritt ein Substituent in das Molekül eines Stammesters ein, so hören die Bezeichnungen „cis" und „trans" bzw. „ortho" und „para" auf, eindeutig zu sein, denn man kann sie auf die Stellung der ursprünglichen Bestandteile des Moleküls zueinander oder auf die des Substituenten zu ihnen beziehen. Die sich daraus ergebenden Unsicherheiten sind seinerzeit besprochen worden; es sei daher auf die früheren Ausführungen verwiesen[1]). Es ist daher verständlich, dass das Konstantenverhältnis bei analog gebauten Isomerenpaaren acyclischer und cyclischer Verbindungen schwankt. Bei den methylierten Körpern, den Estern der Angelica- und Tiglinsäure einerseits und denen der Xylylsäuren andererseits (Nr. 17 bis 20) ist die Analogie durchweg vorhanden[2]); ebenso ist es bei den α-Chlorderivaten der beiden Crotonsäureester und den entsprechenden Chlortoluylsäureestern (Nr. 5 bis 8). Aber bei den Bromderivaten (Nr. 9 bis 12) ist das Verhältnis der Dichten der acyclischen Substanzen umgekehrt wie das der Benzolderivate, und dadurch werden auch die Beziehungen der $E\Sigma$-Werte zueinander gestört. Noch regelwidriger sind die Verhältnisse bei den β-Chlorcrotonsäureestern und den zugehörigen Chlortoluylsäureestern (Nr. 13 bis 16), denn von den ersteren besitzen die Substanzen mit Nachbarstellung von Methyl und Carboxäthyl höhere Dichte und grösseres Brechungsvermögen, während es bei den Toluylsäureestern umgekehrt ist.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass ein sicherer Rückschluss von der bekannten Struktur bestimmter Benzolderivate auf die Konfi-

---

1) Berl. Ber. **56**, 724. 1923.

2) Auch die Schmelzpunktsbeziehungen dieser Verbindungen sind „normal":

$$\begin{array}{c} CH_3-C-CO_2H \\ \| \\ H-C-CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3-C-CO_2H \\ \| \\ CH_3-C-H \end{array}$$

Schmelzpunkt 45° — Schmelzpunkt 64°

(Benzolring mit CH_3, CO_2H, CH_3) Schmelzpunkt 132° — (Benzolring mit CH_3, CH_3, CO_2H) Schmelzpunkt 166°

guration raumisomerer Äthylenverbindungen nicht in allen Fällen möglich ist. Nur wo das Verhältnis sämtlicher in Betracht kommender Konstanten bei einem Paar stereoisomerer Verbindungen der Acrylsäurereihe das gleiche ist wie bei entsprechenden ortho- und para-Derivaten des Benzols, wird man einen Zweifel als ausgeschlossen betrachten dürfen. In den anderen Fällen steht man vor der Frage, den Beziehungen welcher Konstanten man das grössere Gewicht beilegen soll.

Betrachtet man daraufhin die Zahlen der Tabelle, so erkennt man, dass die Dichte ein recht unsicherer Faktor ist. Nicht nur, dass die Unterschiede in den Dichten isomerer Körper häufig so gering sind, dass man Bedenken trägt, ihnen Bedeutung beizumessen, kann sich auch das Verhältnis der Dichten beim Übergang von aromatischen Körpern zu Äthylenderivaten umkehren, worauf schon oben hingewiesen wurde. Die Tatsache ist an sich nicht verwunderlich, denn die Möglichkeit leuchtet ein, dass die Dichte einer Äthylenverbindung bei Nachbarstellung von Brom und Methyl $\left(\frac{Br}{CH_3}\right)$ höher ist als bei der Anordnung $\frac{Br}{CO_2C_2H_5}$, während im Molekül eines Benzolderivates die Wirkung dieser beiden Gruppierungen die entgegengesetzte sein kann.

Bemerkenswerter erscheint folgendes: Aus Beobachtungen an hydroaromatischen Verbindungen war seinerzeit der Schluss gezogen worden, dass anscheinend cis-Derivate spezifisch schwerer sind als ihre trans-Isomeren, wenigstens soweit es sich um 1,2- und 1,4-Derivate handelt. Dem entspricht die Tatsache, dass von ortsisomeren Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe die ortho-Verbindungen durch höhere Dichte ausgezeichnet sind[1]). Dasselbe wurde auch für verschiedene Arten von Substitutionsprodukten des Benzols festgestellt[2]). Von den Cyclohexanderivaten folgen jedoch die 1,3-Verbindungen nicht sämtlich der Regel, und die Tabelle lehrt, dass es auch bei den aromatischen Substanzen Ausnahmen gibt. Denn während die Ester der *o*- und *p*-Toluylsäure (Nr. 3 und 4) der Regel gehorchen, ist auffallenderweise der *p*-Phenylcarbonsäureester (Nr. 24) verhältnismässig viel schwerer als das ortho-Derivat (Nr. 23). Die Vorstellung, dass die Dichte einer aus bestimmten Gruppen bestehenden Verbindung stets um so höher sein müsse, je mehr die Masse des Moleküls zusammengedrängt erscheint, kann danach nicht zutreffen; es kommt vielmehr

[1]) Ann. Chem. **419**, 99. 1919. [2]) Ann. Chem. **422**, 168, 172. 1921.

offenbar auch darauf an, dass das Molekül durch die Anordnung seiner Teile eine Form erhält, die eine dichte Packung der Moleküle zulässt. Die Erfüllbarkeit dieser beiden Bedingungen wird sowohl bei Äthylen- wie bei Benzolderivaten wechseln, und daraus erklärt sich, dass man völlig regelmässige Dichteverhältnisse bei den verschiedenen Isomerenpaaren nicht erwarten darf.

Mit dem Brechungsvermögen steht es ähnlich wie mit der Dichte. Auch bei dieser Konstante wechselt das Verhältnis bei den verschiedenen Isomerenpaaren, wie schon angedeutet wurde und nicht weiter ausgeführt zu werden braucht. Ebenso versagt auch die bei hydroaromatischen Substanzen und Benzolkohlenwasserstoffen herrschende Regel, dass cis- und ortho-Verbindungen das höchste Brechungsvermögen besitzen, denn bei den vier Paaren isomerer Stammester (Nr. 1 bis 4, und 21 bis 24) ist nicht weniger als dreimal das Gegenteil der Fall.

Nach dem Gesagten versteht es sich von selber, dass auch die spezifischen Exaltationen nur in einer Minderzahl von Fällen zur Bestimmung der Konfiguration dienen können. Die Gesetzmässigkeit, dass para-Derivaten höhere $E\Sigma$-Werte zukommen als ortho-Verbindungen, scheint allerdings in weitestem Umfang zu gelten, wie schon aus zahlreichen früheren Beobachtungen hervorgeht. Entsprechend sind es von einfachen Äthylenderivaten die trans-Formen, bei denen die Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen grösser sind. Man kann also bei den Stammsubstanzen sowohl durch Vergleich mit den zugehörigen Benzolderivaten, als auch aus dem Verhältnis der $E\Sigma$-Werte der stereoisomeren Äthylenderivate deren Konfiguration mit genügender Sicherheit bestimmen. Bei den Substitutionsprodukten ist dies aber nicht möglich, wie eine Durchsicht der Tabelle lehrt. Man beachte beispielsweise, in welch engen Grenzen die spezifischen Exaltationen der methylierten und halogenierten Toluylsäureester schwanken. Dass die Unterschiede in den $E\Sigma$-Werten der Zimt- und Allozimtsäureester durch den Eintritt von Halogenatomen nicht nur zum Verschwinden gebracht, sondern sogar in das Gegenteil verkehrt werden können, wurde schon früher gezeigt[1]).

[1]) Berl. Ber. **54**, 628. 1921. Es sei bei dieser Gelegenheit beiläufig auf die eigenartigen Verhältnisse hingewiesen, die bei den Diphenylderivaten herrschen. Es wurde seinerzeit (AUWERS und A. FRÜHLING, Ann. Chem. **422**, 226ff. 1921) gezeigt, dass das Diphenyl selber unerwartet hohe spezifische Exaltationen besitzt, und versucht, hierfür eine Erklärung zu geben. Dazu stimmt, dass der Eintritt

Gegenüber all diesen Unsicherheiten und Schwankungen gilt für sämtliche in der Tabelle verzeichnete Verbindungen der Satz, dass die trans- und para-Derivate höher sieden als die cis- und ortho-Isomeren. Bekanntlich hat Stoermer dies zuerst für die Ester der Zimtsäurereihe festgestellt und im Bereich seiner Untersuchungen ausnahmslos bestätigt gefunden. Während also das Verhältnis der bisher betrachteten Konstanten stereo- oder ortsisomerer Ester durch den Eintritt von Substituenten unter Umständen umgekehrt wird, bleibt bemerkenswerterweise das Verhältnis der Siedepunkte erhalten, wird also anscheinend durch die gegenseitige Lage der ursprünglichen Bestandteile des Moleküls massgebend bestimmt. Die Zuverlässigkeit dieser Regel muss noch näher geprüft werden, doch darf sie bereits jetzt zur Bestimmung der Konfiguration von Monocarbonsäureestern mitbenutzt werden. Leider ist ihr Geltungsbereich zunächst auf die genannte Körpergruppe beschränkt; schon auf Dicarbonsäureester trifft sie nicht mehr zu, und noch weniger auf andere Arten von Substanzen. Beispielsweise sieden von den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe gerade die ortho-Verbindungen am höchsten, und ebenso ist es meist bei den Halogenderivaten des Benzols.

Die Schmelzpunktsbeziehungen hat Langseth ausführlich behandelt. In den allermeisten Fällen bewährt sich die am Eingang dieser Arbeit erwähnte Gesetzmässigkeit, doch fehlt es auch hier nicht an Ausnahmen.

---

von ein oder zwei Carboxäthylgruppen in Nachbarschaft zur Bindestelle, die $E\Sigma$-Werte herabsetzt, während ein para-ständiges Carboxäthyl sie erhöht.

Formel	t°	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %
	77·1	+ 1·24	+ 1·30	+ 41	+ 46
$CO_2C_2H_5$	56·0	+ 0·85	+ 0·90	+ 34	+ 37
$CO_2C_2H_5$ $CO_2C_2H_5$	56·3	+ 0·99	+ 1·04	+ 37	+ 40
—$CO_2C_2H_5$	56·5	+ 1·55	+ 1·67	+ 70	+ 78

Näher soll hierauf an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Aus den vorstehenden Darlegungen ergibt sich, dass eine Konfigurationsbestimmung auf dem von LANGSETH empfohlenen Wege zwar in den meisten Fällen das Richtige treffen wird, aber in starrer Anwendung auch in die Irre führen kann. So kommt LANGSETH durch den Vergleich der Schmelzpunkte der beiden β-Chlorcrotonsäuren mit denen der 5-Chlor-*o*-toluylsäure und 3-Chlor-*p*-toluylsäure zu Formeln für die beiden chlorierten Crotonsäuren, die den von MICHAEL, PFEIFFER und dem einen von uns aufgestellten entgegengesetzt sind. Erschwert wird die Entscheidung dadurch, dass auch das Verhältnis der Dichten und Brechungsindices der Isomerenpaare von LANGSETH als Argument zugunsten seiner Auffassung verwendet werden könnte, und die spezifischen Exaltationen der vier Säuren nicht viel aussagen (Nr. 13 bis 16). Dagegen spricht das Verhältnis der Siedepunkte für die in die Tabelle eingesetzten Formeln. Es könnte willkürlich erscheinen, diese eine Konstante gegenüber den anderen den Ausschlag geben zu lassen, jedoch ist zu bedenken, dass auch aus den Bildungsweisen und Reaktionen der beiden Chlorcrotonsäuren sich nach Analogien die gewählten Strukturformeln ergeben.

Wie in vielen anderen Fällen, kann man auch bei diesen Verbindungen nur durch Berücksichtigung aller chemischer und physikalischer Momente mit einiger Sicherheit die wahre Konfiguration der einzelnen Verbindungen ermitteln. Die einseitige Anwendung einer bestimmten Regel ist nicht angebracht, denn der Satz: Keine Regel ohne Ausnahme, gilt auch hier. Dass bei Einschätzung und Verwertung der in den verschiedenen Fällen beobachteten Tatsachen dem subjektiven Ermessen des Beurteilers häufig ein ziemlicher Spielraum eingeräumt ist, lässt sich vorläufig nicht vermeiden, doch wird sich dieser Zustand in dem Mass bessern, in dem die Zahl der als gesichert anzusehenden Konfigurationsbestimmungen steigt, und damit die gesetzmässigen Zusammenhänge zwischen dem Bau der Substanzen und ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften klarer erkennbar werden.

Zu den von LANGSETH behandelten Verbindungen gehört auch die Gruppe der Fumar- und Maleinsäuren. Unter der Voraussetzung, dass das Verhältnis der Schmelzpunkte der beiden Stammsubstanzen und ihrer Halogenderivate ebenso ist wie bei der Phthalsäure und Terephthalsäure und deren entsprechenden Abkömmlingen, leitet er die Raumformeln für die aliphatischen Körper ab. Die so gewonnenen Formeln stimmen mit den nach anderen Methoden

Tabelle 2.

Nr.	Formel	Siedepunkt in Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %
25	$H-C-CO_2C_2H_5$ ‖ $H-C-CO_2C_2H_5$	107·5 (12″)	1·069	1·441	+ 0·33	+ 0·34	+ 11	+ 12
26	$H-C-CO_2C_2H_5$ ‖ $C_2H_5O_2C-C-H$	96 (10″)	1·051	1·439	+ 0·62	+ 0·65	+ 26	+ 29
27	(Ring) $-CO_2C_2H_5$, $-CO_2C_2H_5$	174 (15″)	*[1·087]*[1]	*[1·4865]*[1]	*+ 0·60*	*+ 0·63*	*+ 25*	*+ 26*
28	$C_2H_5O_2C-$ (Ring) $-CO_2C_2H_5$	158 (10″)	*[1·088]*[1]	*[1·4949]*[1]	*+ 0·93*	*+ 0·98*	*+ 42*	—
29	$Cl-C-CO_2C_2H_5$ ‖ $H-C-CO_2C_2H_5$	120 (12″)	1·174	1·4549	+ 0·39	+ 0·41	+ 20	+ 27
30	$Cl-C-CO_2C_2H_5$ ‖ $C_2H_5O_2C-C-H$	108 (15″)	1·179	1·4581	+ 0·45	+ 0·47	+ 24	+ 26
31	$Cl-$ (Ring) $-CO_2C_2H_5$, $-CO_2C_2H_5$	164·5 (10″)	1·210	1·5144	+ 0·62	+ 0·64	+ 28	+ 29
32	$Cl-$, $C_2H_5O_2C-$ (Ring) $-CO_2C_2H_5$	175 (10″)	1·217	1·5198	+ 0·69	+ 0·73	+ 36	+ 38
33	$Br-$ (Ring) $-CO_2C_2H_5$, $-CO_2C_2H_5$	175·5 (9″)	1·393	1·5321	+ 0·63	+ 0·67	+ 30	+ 30
34	$Br-$, $C_2H_5O_2C-$ (Ring) $-CO_2C_2H_5$	184 (11″)	1·392	1·5344	+ 0·67	+ 0·71	+ 35	+ 37
35	CH_3-, $C_2H_5O_2C-$ (Ring) $-CO_2C_2H_5$	175 (11″)	1·116	1·5143	+ 0·72	+ 0·77	+ 42	—

[1] Werte bei 56°.

erhaltenen überein; die Schmelzpunktsregel und die Analogie zwischen Äthylen- und Benzolderivaten bewähren sich also hier.

Prüft man aber, ob für beliebige andere Konstanten dieser Substanzen das gleiche gilt, so findet man wiederum, dass die LANGSETHsche These nicht unbedingte Gültigkeit besitzt, sondern bald hier, bald da versagt. Tabelle 2, in der die Konstanten von Estern jener Verbindungen zusammengestellt sind, bietet einige Belege dafür.

Von den Stammsubstanzen (Nr. 25 bis 28) haben die trans- und die ihr entsprechende para-Verbindung den niedrigeren Siedepunkt und die höheren spezifischen Exaltationen. So weit geht die Analogie Aber während der Fumarsäureester spezifisch leichter als der Maleinsäureester ist, hat in der aromatischen Reihe umgekehrt das ortho-Derivat die geringere Dichte. Allerdings ist der Unterschied im spez. Gewicht der beiden aromatischen Ester nur sehr gering. Viel deutlicher tritt das Fehlen der vermuteten Analogie im Brechungsvermögen zutage, denn von den Äthylenderivaten hat die cis-Verbindung, von den aromatischen Substanzen aber das para-Derivat ein wesentlich höheres Brechungsvermögen.

Bei der nächsten Gruppe, den Monochlorderivaten (Nr. 29 bis 32), herrscht in bezug auf Dichte, Brechungsindex und $E\Sigma$-Werte Analogie, aber die Siedepunkte gehorchen nicht der Regel, denn ihr Verhältnis ist bei den aromatischen Estern umgekehrt wie bei den Äthylenverbindungen.

Wie wenig man auf gleichbleibende Konstantenverhältnisse rechnen kann, zeigt auch die Tatsache, dass von den chlorierten Phthalsäureestern das para-Derivat die grössere Dichte besitzt, während die entsprechende Bromverbindung leichter — allerdings nur unbedeutend — als das ortho-Isomere ist. Ein Vergleich mit den analogen Äthylenverbindungen konnte leider nicht durchgeführt werden, da es nicht gelang, Brommaleinsäureester in genügend reinem Zustand zu gewinnen. Auch die beabsichtigte Vergleichung der Methyl-phthalsäureester mit den Estern der Citracon- und Mesaconsäure musste vorläufig unterbleiben, da die Darstellung einer der hierzu nötigen Substanzen Schwierigkeiten bereitete.

Bemerkt sei schliesslich, dass bei der eben besprochenen Körpergruppe noch ein weiteres Moment der Unsicherheit vorhanden ist. Es fragt sich nämlich, ob alle diese Verbindungen ihrer Struktur nach wirklich echte Dicarbonsäureester sind. Für die trans- und die para-Derivate ist dies allerdings nicht zweifelhaft, dagegen können zum

mindesten die cis-Verbindungen im Sinne der ANSCHÜTZschen Formulierung auch als Dioxylactonäther von der Form

$$\begin{array}{l} \qquad\quad OR \\ CH\cdot C\!-\!OR \\ \;\,\cdot\cdot \qquad\;\; \rangle O \\ CH\cdot C\langle \\ \qquad\quad O \end{array}$$

aufgefasst werden. Wir haben diese Frage kürzlich an anderem Ort[1]) eingehend erörtert und gezeigt, dass gewichtige Momente zugunsten dieser Anschauung sprechen. Nimmt man sie als richtig an, ohne sie gleichzeitig auf die Ester der aromatischen ortho-Verbindungen zu übertragen, so sind die beiden Körpergruppen überhaupt nicht direkt vergleichbar, und man kann nicht erwarten, dass ihre Konstanten in einem bestimmten Verhältnis zu einander stehen. Dass aromatische *o*-Aldehydo- und *o*-Keto-carbonsäuren neben den normalen Estern Pseudoester vom Schema

$$\begin{array}{l} \qquad\quad\; H(R) \\ \qquad\; C\!-\!OR \\ C_6H_4\langle \qquad \rangle O \\ \qquad\; CO \end{array}$$

bilden können, ist sicher festgestellt, während Versuche, ähnliche Isomerien etwa bei den Estern der ortho-Phthalsäure nachzuweisen, bisher erfolglos geblieben sind. Immerhin ist es bemerkenswert, dass sich das Verhältnis der Siedepunkte von Phthalsäure- und Terephthalsäure-diäthylester durch den Eintritt eines Chlor- oder Bromatoms umzukehren scheint, und noch auffallender ist es, dass der gechlorte Phthalsäureester nur wenig höher oder gar tiefer siedet als die Stammsubstanz[2]). Ob hier konstitutionelle Unterschiede mitspielen, muss einstweilen dahingestellt bleiben.

Weiter hat LANGSETH an der Hand eines ziemlich umfangreichen Materials Halogen- und Methyl-derivate des Äthylens mit den

[1]) Berl. Ber. **62**, 678. 1929.

[2]) Die Verhältnisse liegen nicht klar, denn die Angaben über den Siedepunkt einer so leicht zugänglichen Substanz, wie es der Phthalsäurediäthylester ist, schwanken merkwürdig. Unter gewöhnlichem Druck soll der korrigierte Siedepunkt nach einem Autor bei 289°, nach einem anderen 10° höher, nämlich bei 298° bis 299° liegen. Unsere Beobachtung, Sdp.$_{15}$ 174°, stimmt gut zu der Angabe BRÜHLS (J. pr. Chem. [2] **49**, 241. 1894) Sdp.$_{12}$ 172°; dagegen wurde an einem frisch dargestellten neuen Präparat Sdp.$_{14}$ 160° bis 161° gefunden. Dasselbe Präparat siedete unter 751 mm bei 290° bis 292°. Für den 4-Chlorphthalsäure-diäthylester lieferten Kontrollbestimmungen die Werte: Sdp.$_{51}$ 300° bis 302°; Sdp.$_{14}$ 170° bis 172°; danach würde also der gechlorte Ester, wie zu erwarten ist, höher als die Stammsubstanz sieden.

entsprechenden aromatischen Verbindungen verglichen. Nach seiner Zusammenstellung stimmt bei diesen Substanzen seine Verhältnisregel nahezu ausnahmslos; allerdings ist es in manchen Fällen fraglich, ob die von ihm den raumisomeren Äthylenverbindungen zugewiesenen Konfigurationsformeln auf andere Weise hinreichend sicher begründet sind. Wir gehen hierauf nicht näher ein, da wir keine eigenen Versuche mit diesen Körpern angestellt haben.

Dagegen noch ein Wort über den Versuch LANGSETHS, die Konfiguration von Oximen aus der Struktur von Phenolen zu bestimmen.

LANGSETH überträgt das Vergleichsschema, das er für Äthylen- und Benzolderivate aufgestellt hat, auf Oxime und Phenole und schliesst beispielsweise aus den Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten der Benzaldoxime und der Phenylphenole, dass diesen Oximen die alten Formeln zukommen:

C_6H_5-C-H $\Vert$ $HO-N$	C_6H_5-C-H $\Vert$ $N-OH$
α-Benzaldoxim Schmelzpunkt 35°	β-Benzaldoxim Schmelzpunkt 128° bis 130°
C_6H_5—⬡—H HO—	C_6H_5—⬡—H —OH
o-Phenyl-phenol Schmelzpunkt 56°	*p*-Phenyl-phenol Schmelzpunkt 160° bis 162°

Während bei den oben besprochenen Säuren und ihren Derivaten der formalen Analogie bis zu einem gewissen Grade auch eine chemische entsprach, ist dies bei den hier verglichenen Verbindungen nicht mehr der Fall. Man erhält daher den Eindruck einer äusserlichen Konstruktion, deren sachliche Berechtigung und Bedeutung von vornherein zweifelhaft erscheint. Schon MEISENHEIMER[1]) hat kürzlich darauf hingewiesen, dass die Schmelzpunktsbeziehungen bei gewissen Derivaten der beiden Oxime anders sind als bei den Stammsubstanzen, und bisher noch kein Zusammenhang zwischen den Schmelzpunkten und der Konfiguration von Aldoximen erkennbar geworden ist.

Um auch das Verhältnis anderer Konstanten prüfen zu können, haben wir die Methyläther der beiden Oxydiphenyle untersucht und die erhaltenen Werte mit den Daten der Benzaldoxim-methyläther verglichen. Die folgende kleine Tabelle gibt eine Übersicht;

[1]) MEISENHEIMER, Ann. Chem. **469**, 144. 1929.

mindesten die cis-Verbindungen im Sinne der Anschützschen Formulierung auch als Dioxylactonäther von der Form

$$\begin{matrix} & & OR \\ CH\cdot C & \diagup & \\ & — & OR \\ \cdot\cdot & & \\ & \diagdown & O \\ CH\cdot C & & \\ & \diagdown & O \end{matrix}$$

aufgefasst werden. Wir haben diese Frage kürzlich an anderem Ort[1]) eingehend erörtert und gezeigt, dass gewichtige Momente zugunsten dieser Anschauung sprechen. Nimmt man sie als richtig an, ohne sie gleichzeitig auf die Ester der aromatischen ortho-Verbindungen zu übertragen, so sind die beiden Körpergruppen überhaupt nicht direkt vergleichbar, und man kann nicht erwarten, dass ihre Konstanten in einem bestimmten Verhältnis zu einander stehen. Dass aromatische *o*-Aldehydo- und *o*-Keto-carbonsäuren neben den normalen Estern Pseudoester vom Schema

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup C\begin{matrix} \diagup H(R) \\ — OR \\ \diagdown \end{matrix} \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} O$$

bilden können, ist sicher festgestellt, während Versuche, ähnliche Isomerien etwa bei den Estern der ortho-Phthalsäure nachzuweisen, bisher erfolglos geblieben sind. Immerhin ist es bemerkenswert, dass sich das Verhältnis der Siedepunkte von Phthalsäure- und Terephthalsäure-diäthylester durch den Eintritt eines Chlor- oder Bromatoms umzukehren scheint, und noch auffallender ist es, dass der gechlorte Phthalsäureester nur wenig höher oder gar tiefer siedet als die Stammsubstanz[2]). Ob hier konstitutionelle Unterschiede mitspielen, muss einstweilen dahingestellt bleiben.

Weiter hat Langseth an der Hand eines ziemlich umfangreichen Materials Halogen- und Methyl-derivate des Äthylens mit den

---

[1]) Berl. Ber. **62**, 678. 1929.

[2]) Die Verhältnisse liegen nicht klar, denn die Angaben über den Siedepunkt einer so leicht zugänglichen Substanz, wie es der Phthalsäurediäthylester ist, schwanken merkwürdig. Unter gewöhnlichem Druck soll der korrigierte Siedepunkt nach einem Autor bei 289°, nach einem anderen 10° höher, nämlich bei 298° bis 299° liegen. Unsere Beobachtung, $Sdp._{15}$ 174°, stimmt gut zu der Angabe Brühls (J. pr. Chem. [2] **49**, 241. 1894) $Sdp._{12}$ 172°; dagegen wurde an einem frisch dargestellten neuen Präparat $Sdp._{14}$ 160° bis 161° gefunden. Dasselbe Präparat siedete unter 751 mm bei 290° bis 292°. Für den 4-Chlorphthalsäure-diäthylester lieferten Kontrollbestimmungen die Werte: $Sdp._{51}$ 300° bis 302°; $Sdp._{14}$ 170° bis 172°; danach würde also der gechlorte Ester, wie zu erwarten ist, höher als die Stammsubstanz sieden.

entsprechenden aromatischen Verbindungen verglichen. Nach seiner Zusammenstellung stimmt bei diesen Substanzen seine Verhältnisregel nahezu ausnahmslos; allerdings ist es in manchen Fällen fraglich, ob die von ihm den raumisomeren Äthylenverbindungen zugewiesenen Konfigurationsformeln auf andere Weise hinreichend sicher begründet sind. Wir gehen hierauf nicht näher ein, da wir keine eigenen Versuche mit diesen Körpern angestellt haben.

Dagegen noch ein Wort über den Versuch LANGSETHS, die Konfiguration von Oximen aus der Struktur von Phenolen zu bestimmen.

LANGSETH überträgt das Vergleichsschema, das er für Äthylen- und Benzolderivate aufgestellt hat, auf Oxime und Phenole und schliesst beispielsweise aus den Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten der Benzaldoxime und der Phenylphenole, dass diesen Oximen die alten Formeln zukommen:

C_6H_5-C-H $\Vert$ $HO-N$	C_6H_5-C-H $\Vert$ $N-OH$
α-Benzaldoxim Schmelzpunkt 35°	β-Benzaldoxim Schmelzpunkt 128° bis 130°
C_6H_5—⬡—H HO—	C_6H_5—⬡—H —OH
o-Phenyl-phenol Schmelzpunkt 56°	p-Phenyl-phenol Schmelzpunkt 160° bis 162°

Während bei den oben besprochenen Säuren und ihren Derivaten der formalen Analogie bis zu einem gewissen Grade auch eine chemische entsprach, ist dies bei den hier verglichenen Verbindungen nicht mehr der Fall. Man erhält daher den Eindruck einer äusserlichen Konstruktion, deren sachliche Berechtigung und Bedeutung von vornherein zweifelhaft erscheint. Schon MEISENHEIMER[1]) hat kürzlich darauf hingewiesen, dass die Schmelzpunktsbeziehungen bei gewissen Derivaten der beiden Oxime anders sind als bei den Stammsubstanzen, und bisher noch kein Zusammenhang zwischen den Schmelzpunkten und der Konfiguration von Aldoximen erkennbar geworden ist.

Um auch das Verhältnis anderer Konstanten prüfen zu können, haben wir die Methyläther der beiden Oxydiphenyle untersucht und die erhaltenen Werte mit den Daten der Benzaldoxim-methyläther verglichen. Die folgende kleine Tabelle gibt eine Übersicht;

[1]) MEISENHEIMER, Ann. Chem. **469**, 144. 1929.

die Konfiguration der Oxime ist dabei nicht, wie in der Arbeit von Auwers und Ottens[1]), im Sinne von Meisenheimer, sondern nach der alten Auffassung angenommen, damit der Einklang mit der Zusammenstellung von Langseth gewahrt bleibt.

Tabelle 3.

Nr.	Formel	Siedepunkt in Grad.	d_4 [2])	n_{He} [2])	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$ %
36	$H-C-C_6H_5$ ‖ $N-OCH_3$	79 (11″)	1·020	1·548	+ 1·45	+ 1·54	+ 56	+ 67
37	$H-C-C_6H_5$ ‖ CH_3O-N	79 (11″)	1·028	1·550	+ 1·29	+ 1·37	+ 50	—
38	(Ring) $-C_6H_5$, $-OCH_3$	150 (13″)	*1·023*	*1·5706*	*+ 1·24*	*+ 1·32*	*+ 44*	*+ 48*
39	CH_3O-(Ring)$-C_6H_5$	157 (10″)	*1·028*	*1·5821*	*+ 1·58*	*+ 1·69*	*+ 60*	*+ 69*

Bei dieser Wahl der Formeln für die Oximäther entspricht zwar das Verhältnis der Dichten und Brechungsindices der von Langseth vorausgesetzten Analogie, aber bei den spezifischen Exaltationen ist es umgekehrt. Aus einem Vergleich der Daten der vier Verbindungen lässt sich somit kein sicherer Schluss auf die Konfiguration der beiden Oxime ziehen; eher ist dies aus den Konstanten der Oxime und ihrer Äther allein möglich, wie früher dargelegt wurde.

Die in dieser Arbeit besprochenen Beispiele dürften genügen, um erkennen zu lassen, wieweit die Gedanken von Werner und Langseth für die Zwecke der Konfigurationsbestimmung verwertet werden können. Ihr Nutzen ist keineswegs zu verkennen, darf aber nicht überschätzt werden, denn im allgemeinen lassen sich auf diesem Wege nur Wahrscheinlichkeitsargumente, nicht sichere Beweise beibringen. Allerdings ist zu hoffen, dass systematische Untersuchungen diese Methode vervollkommnen werden, denn dass alle physikalischen Eigen-

[1]) Auwers und Ottens, Berl. Ber. 57, 447. 1924. [2]) Die Zahlen der Oximäther gelten für die Temperatur von 20°, die der Phenoläther für 100°.

schaften chemischer Verbindungen durch Natur und Anordnung ihrer Bestandteile gesetzmässig bedingt sind, kann ernstlich nicht bestritten werden. Wie in so mancher anderen Hinsicht ist es auch hier die ungeheure Mannigfaltigkeit der organischen Chemie, die den Einblick in die Zusammenhänge und die Wirkung der einzelnen Faktoren erschwert. Weitere Fortschritte werden sich daher nur mit Hilfe eines weit ausgedehnteren Materials erzielen lassen. Das beste Beispiel hierfür ist die Nutzbarmachung der Spektrochemie für die chemische Konstitutionserforschung, denn mit der wachsenden Fülle der Beobachtungen gelang es, immer feinere Beziehungen zwischen dem Bau der Substanzen und ihren optischen Eigenschaften aufzudecken, dadurch scheinbare Ausnahmen und Widersprüche in neue Regeln zu verwandeln und auf diese Weise die spektrochemische Methode zu einem immer zuverlässigeren Hilfsmittel in der Hand des Organikers zu machen.

Experimenteller Teil.

A. Präparate.

Über die Darstellung der in Tabelle 4 zusammengestellten Verbindungen, von denen die meisten zum erstenmal optisch untersucht, einige auch erstmals bereitet worden sind, sowie einige dabei gemachte Beobachtungen, sei folgendes gesagt:

Als man versuchte, den α-Bromisocrotonsäureäthylester aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid herzustellen, entstand der Ester der isomeren α-Bromcrotonsäure. Dagegen erhielt man den gewünschten Ester glatt, als man die Isosäure (2 g) mit absolutem Alkohol (20 cm³) und konzentrierter Schwefelsäure 6 Stunden auf 80° erwärmte. $Sdp._{12}$ 69° bis 70°. Bei der Veresterung der α-Chlorisocrotonsäure hatte man seinerzeit[1]) gerade die umgekehrten Erfahrungen gemacht. Ob das eine wie das andere Mal Zufälligkeiten mitgespielt haben, steht dahin.

Den Siedepunkt des α-Bromcrotonsäuremethylesters fanden wir unter 9 mm Druck bei 61°, den des Äthylesters unter 12 mm bei 75° bis 76°, während PREISWECK[2]) $Sdp._{15}$ 95° bis 97° angibt.

Durch Oxydation von asym. Chlor-*o*-xylol erhielt KRÜGER[3]) nebeneinander die 5-Chlor-2-methyl- und die 4-Chlor-2-methylbenzoesäure, die er über die Calciumsalze trennte. Die erste Säure

[1]) Ann. Chem. **432**, 61f. 1923. [2]) PREISWECK, Berl. Ber. **36**, 1085. 1903.
[3]) KRÜGER, Berl. Ber. **18**, 1757f. 1885.

schmilzt nach ihm bei 166°, die andere bei 130°. Bei einer Nachprüfung dieser Arbeit gelangte CLAUS[1]) zu der Ansicht, dass KRÜGER, dessen Angaben er im übrigen bestätigen konnte, die beiden Säuren miteinander verwechselt habe, denn er fand für die erste den Schmelzpunkt 130°, für die zweite 170°. Den ersten Schmelzpunkt bezeichnet er jedoch als nicht ganz sicher, da ein durch Chlorierung von *o*-Toluylsäure gewonnenes Präparat bei 137° schmolz.

An der Richtigkeit der Angabe von CLAUS für die 4-Chlor-2-methylbenzoesäure ist nicht zu zweifeln, da er die Substanz auch aus dem *p*-Chlor-*o*-toluidin vom Schmp. 29° bis 30° ($NH_2 : CH_3 : Cl = 1:2:4$)[2]) über das Nitril (Schmp. 67°) gewann, und wir bei der Nacharbeitung auf demselben Wege zu der gleichen Säure gelangten. Die reine Substanz schmolz in Übereinstimmung mit verschiedenen Literaturangaben bei 171° bis 172°.

Als dagegen das isomere Chlor-*o*-toluidin vom Schmp. 21° bis 22° ($NH_2 : CH_3 : Cl = 1:2:5$)[3]) gleichfalls über das Nitril[4]) in die entsprechende Säure verwandelt wurde, entstand eine Verbindung, die nicht bei 130° oder 137°, sondern bei 168·5° bis 169·5° schmolz. Auch in diesem Falle kann an der Konstitution kein Zweifel sein, da die Substanz bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, ebenso wie das Isomere, die 4-Chlor-*o*-Phthalsäure vom Schmp. 151°[5]) lieferte. Es steht also das folgende Schema fest:

Cl—⬡—CO_2H, —CH_3	→	Cl—⬡—CO_2H, —CO_2H	←	Cl—⬡—CO_2H, —CH_3
171° bis 172°		151°		168·5° bis 169·5°.

Ein Gemisch der beiden Chlortoluylsäuren schmilzt bei ungefähr 130°. Dies bietet eine wahrscheinliche Erklärung für die zum Teil

---

[1]) CLAUS und STAPELBERG, Ann. Chem. **274**, 285. 1893. CLAUS und BAYER, loc. cit., S. 304. [2]) Für gütige Überlassung dieser Basen und einiger anderer Ausgangsmaterialien sagen wir den Werken der I. G. Farbenindustrie AG. zu Höchst und Ludwigshafen besten Dank. [3]) Die Versuche wurden von Herrn M. DELIJSKI und Herrn J. AMBERG ausgeführt. [4]) Diese Substanz, die nach der SANDMEYERschen Methode in guter Ausbeute gewonnen wurde, kristallisiert aus Petroläther in feinen Nädelchen, schmilzt bei 45° bis 46° und ist im allgemeinen leicht löslich. Das Rohprodukt ging zwischen 220° und 225° über. 0·1190 g Substanz: 9·9 cm³ N (20°, 742 mm). C_8H_6NCl. Berechnet N 9·2. Gefunden N 9·2 (Analyse von Herrn Dr. F. BERGMANN). [5]) Berl. Ber. **25**, 2116. 1892.

abweichenden und sich widersprechenden Angaben von KRÜGER und CLAUS. Bei ihren Versuchen, die erhaltenen Säuregemische zu trennen, hat anscheinend jeder der beiden Forscher nur eine Säure in reinem Zustand erhalten, und zwar der eine das 5-Chlor-, der andere das 4-Chlor-derivat. Die Präparate der jeweils anderen Säure waren Gemische der Isomeren und schmolzen je nach dem Mischungsverhältnis bei 130° oder 137°. Volle Sicherheit hierüber könnte freilich nur eine genaue Nacharbeitung der verschiedenen Versuchsreihen bringen, auf die wir aus Zeitmangel vorläufig verzichten mussten.

Die 3-Chlor-4-methyl-benzoesäure wurde nach der Vorschrift von CLAUS und DAVIDSEN[1]) aus dem entsprechenden Chlortoluidin über das Nitril gewonnen. Für den Äthylester geben die genannten Forscher ohne Angabe des Druckes Sdp. 149° bis 150° an; wir fanden $Sdp._9$ 129° bis 130°.

Bemerkenswert ist, dass die Veresterung der Säure sehr langsam vor sich ging, obwohl sich kein Substituent in Nachbarschaft zum Carboxyl befindet. Als 5 g Säure mit 100 cm^3 absolutem Alkohol und 6 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure unter Rückfluss gekocht wurden, war der Prozess erst nach 2 Tagen beendet. Ähnliches beobachteten wir auch bei anderen Säuren; so dauerte beispielsweise die Veresterung der analogen gebromten Säure sogar 3 Tage. Dass etwa die Ester der halogenierten *o*-Toluylsäuren noch langsamer entstanden, war nach unseren Beobachtungen nicht der Fall. Die Esterifizierungsregeln von V. MEYER scheinen daher auf diese Gruppe von Säuren nicht in aller Schärfe zuzutreffen.

Auch die 2-Chlor-4-methyl-benzoesäure wurde aus dem zugehörigen Chlortoluidin bereitet[2]).

Durch Behandlung der *o*-Toluylsäure mit Brom nach der Vorschrift von JACOBSEN und WIERSS[3]) gewann man ein Präparat der 5-Brom-2-methyl-benzoesäure, das nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol konstant bei 168·5° schmolz. Von verschiedenen Autoren[4]) wird der Schmelzpunkt der Säure teils zu 167°, teils zu 174° bis 176° angegeben. Worauf diese Differenz zurückzuführen ist, lässt sich vorläufig nicht sagen.

---

[1]) CLAUS und DAVIDSEN, J. pr. Chem. [2] **39**, 497. 1889. [2]) CLAUS und DAVIDSEN, loc. cit., S. 491. [3]) JACOBSEN und WIERSS, Berl. Ber. **16**, 1956. 1883. [4]) Vgl. BEILSTEINS Handbuch, 4. Aufl., **9**, 470.

Als man in gleicher Weise Brom auf *p*-Toluylsäure einwirken liess[1]), entstand die 3-Brom-4-methyl-benzoesäure mit allen in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

Die beiden Xylylsäuren (Nr. 19 und 20) wurden aus den entsprechenden Xylidinen dargestellt; die halogenierten Phthal- und Terephthalsäuren durch Oxydation der Chlor- u. Bromtoluylsäuren.

Die nach Graebe und Rateanu[2]) bereitete Diphenyl-*o*-carbonsäure wurde durch Vakuumdestillation gereinigt: Sdp.$_{10}$ 199°.

B. Beobachtungs-

Tabelle 4.

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t^0	d^t_4	n^t_α	n^t_{He}
7	5-Chlor-2-methyl-benzoesäure-äthylester	$C_{10}H_{11}O^{<}O''ClF_3$	198·55	20·0	1·1628	1·52015	1·52483
8	3-Chlor-4-methyl-benzoesäure-äthylester	$C_{10}H_{11}O^{<}O''ClF_3$	198·55	19·2	1·1658	1·52056	1·52531
9	α-Brom-isocrotonsäure-äthylester	$C_6H_9O^{<}O''BrF$	192·99	18·4	1·3952	1·47300	1·47660
10	α-Brom-crotonsäure-äthylester.	$C_6H_9O^{<}O''BrF$	192·99	15·2	1·4094	1·47535	1·47893
10a	α-Brom-crotonsäure-methylester	$C_5H_7O^{<}O''BrF$	178·97	17·0	1·5064	1.48319	1·48697
11	5-Brom-2-methyl-benzoesäure-äthylester	$C_{10}H_{11}O^{<}O''BrF_3$	243·01	20·2	1·3923	1·53890	1·54393
12	3-Brom-4-methyl-benzoesäure-äthylester	$C_{10}H_{11}O^{<}O''BrF_3$	243·01	15·9	1·3953	1·54142	1·54650
15	4-Chlor-2-methyl-benzoesäure-äthylester	$C_{10}H_{11}O^{<}O''ClF_3$	198·55	20·0	1·1626	1·52226	1·52705
16	2-Chlor-4-methyl-benzoesäure-äthylester	$C_{10}H_{11}O^{<}O''ClF_3$	198·55	21·4	1·1591	1·51966	1·52443
19	2·5-Dimethyl-benzoesäure-äthylester . .	$C_{11}H_{14}O^{<}O''F_3$	178·11	19·8	1·0174	1·50412	1·50869
20	3·4-Dimethyl-benzoesäure-äthylester . .	$C_{11}H_{14}O^{<}O''F_3$	178·11	15·8	1·0286	1·51204	1·51679
23	2-Phenyl-benzoesäure-äthylester.	$C_{15}H_{14}O^{<}O''F_6$	226·11	56·0	*1·0689*	*1·45973*	*1·55563*
24	4-Phenyl-benzoesäure-äthylester	$C_{15}H_{14}O^{<}O''F_6$	226·11	56·5	*1·0839*	*1·57503*	*1·58270*
24a	Diphensäure-diäthylester	$C_{18}H_{18}O_2^{<}O''F_8$	298·14	56·3	*1·1090*	*1·53594*	*1·54139*
27	Phthalsäure-diäthylester.	$C_{12}H_{14}O_2^{<}O_2''F_3$	222·11	55·7	*1·0872*	*1.48243*	*1·48661*
28	Terephthalsäure-diäthylester	$C_{12}H_{14}O_2^{<}O_2''F_3$	222·11	56·0	*1.0884*	*1·49021*	*1·49486*
31	4-Chlor-phthalsäure-diäthylester.	$C_{12}H_{13}O_2^{<}O_2''ClF_3$	256·56	17·9	1·2124	1·51090	1·51530
32	Chlor-terephthalsäure-diäthylester . . .	$C_{12}H_{13}O_2^{<}O_2''ClF_3$	256·56	16·7	1·2202	1·51662	1·52130
33	4-Brom-phthalsäure-diäthylester.	$C_{12}H_{13}O_2^{<}O_2''BrF_3$	301·02	18·7	1·3943	1·52785	1·53264
34	Brom-terephthalsäure-diäthylester . . .	$C_{12}H_{13}O_2^{<}O_2''BrF_3$	301·02	12·5	1·4029	1·53280	1·53775
35	Methyl-terephthalsäure-diäthylester. . .	$C_{13}H_{16}O_2^{<}O_2''F_3$	236·13	20·0	1·1156	1·50946	1·51429
38	*o*-Methoxy-diphenyl	$C_{13}H_{12}O^{<}F_6$	184·10	99·5	*1·0233*	*1·56407*	*1·57086*
39	*p*-Methoxy-diphenyl	$C_{13}H_{12}O^{<}F_6$	184·10	100·1	*1·0278*	*1·57443*	*1·58207*

[1]) Brückner, Berl. Ber. **9**, 407. 1876. [2]) Graebe und Rateanu, Ann. Chem. **279**, 260. 1894.

Um zur **Diphenyl-p-carbonsäure** zu gelangen, stellte man nach HÜBNER[1]) das p-Nitro- und das p-Amino-diphenyl dar, verwandelte die Base nach KAISER[2]) in das Nitril und verseifte dieses mit der SCHLENKschen Mischung[3]). Schmp. 219° bis 221°.

o- und p-**Methoxydiphenyl** wurden aus den betreffenden Phenolen mit Dimethylsulfat bereitet. Das aus der Diphenyl-p-sulfosäure durch Verschmelzen mit Ätzkali gewonnene p-**Oxydiphenyl** siedete bei 312°; LATSCHINOW[4]) gibt 305° bis 308° an.

material.

Tabelle 4.

le	n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
483	1·53668	1·54725	50·97	51·92	51·30	52·31	1·09	1·38	1·75	2·25	+ 0·95	+ 1·01	+ 0·29	+ 0·50
531	1·53737	1·54797	50·97	51·82	51·30	52·22	1·09	1·40	1·75	2·27	+ 0·85	+ 0·92	+ 0·31	+ 0·52
660	1·48537	—	38·51	38·81	38·74	39·06	0·76	0·86	1·22	—	+ 0·30	+ 0·32	+ 0·10	—
893	1·48759	1·49523	38·51	38·58	38·74	38·83	0·76	0·84	1·22	1·37	+ 0·07	+ 0·09	+ 0·08	+ 0·15
697	1·49631	1·50440	33·91	33·94	34·12	34·17	0·69	0·79	1·10	1·26	+ 0·03	+ 0·05	+ 0·10	+ 0·16
393	1·55659	1·56771	53·72	54·67	54·07	55·09	1·18	1·48	1·90	2·41	+ 0·95	+ 1·02	+ 0·30	+ 0·51
650	1·55938	1·57087	53·72	54·76	54·07	55·19	1·18	1·51	1·90	2·45	+ 1·04	+ 1·12	+ 0·33	+ 0·55
705	1·53934	1·55034	50·97	52·11	51·30	52·51	1·09	1·42	1·75	2·32	+ 1·14	+ 1·21	+ 0·33	+ 0·57
443	1·53625	1·54682	50·97	52·05	51·30	52·45	1·09	1·38	1·75	2·26	+ 1·08	+ 1·15	+ 0·29	+ 0·51
869	1·52017	1·53028	50·72	51·85	51·05	52·25	1·08	1·39	1·72	2·25	+ 1·13	+ 1·20	+ 0·31	+ 0·53
679	1·52881	1·53957	50·72	51·96	51·05	52·37	1·08	1·43	1·72	2·33	+ 1·24	+ 1·32	+ 0·35	+ 0·61
563	*1·57085*	*1·58451*	65·43	*67·36*	65·92	*67·96*	1·59	*2·13*	2·55	*3·49*	+ *1·93*	+ *2·04*	+ *0·54*	+ *0·94*
270	*1·60296*	*1·62217*	65·43	*68·94*	65·92	*69·69*	1·59	*2·71*	2·55	*4·54*	+ *3·51*	+ *3·77*	+ *1·12*	+ *1·99*
139	*1·55520*	*1·56771*	80·87	*83·82*	81·43	*84·53*	1·82	*2·49*	2·93	*4·09*	+ *2·95*	+ *3·10*	+ *0·67*	+ *1·16*
661	*1·49665*	*1·50567*	56·96	*58·29*	57·32	*58·72*	1·17	*1·46*	1·88	*2·37*	+ *1·33*	+ *1·40*	+ *0·29*	+ *0·49*
486	*1·50646*	—	56·96	*59·02*	57·32	*59·50*	1·17	*1·66*	1·88	—	+ *2·06*	+ *2·18*	+ *0·49*	—
530	1·52631	1·53613	61·81	63·39	62·19	63·84	1·25	1·60	2·02	2·61	+ 1·58	+ 1·65	+ 0·35	+ 0·59
130	1·53312	1·54387	61·81	63·57	62·19	64·06	1·25	1·70	2·02	2·79	+ 1·76	+ 1·87	+ 0·45	+ 0·77
264	1·54455	1·55497	64·56	66·46	64·96	66·97	1·35	1·75	2·17	2·83	+ 1·90	+ 2·01	+ 0·40	+ 0·66
775	1·55031	1·56157	64·56	66·57	64·96	67·09	1·35	1·82	2·17	2·97	+ 2·01	+ 2·13	+ 0·47	+ 0·80
429	1·52642	—	61·56	63·25	61·94	63·75	1·24	1·76	1·99	—	+ 1·69	+ 1·81	+ 0·52	—
086	*1·58850*	*1·60460*	56·23	*58·52*	56·67	*59·10*	1·44	*2·07*	2·30	*3·41*	+ *2·29*	+ *2·43*	+ *0·63*	+ *1·11*
207	*1·60204*	*1·62122*	56·23	*59·14*	56·67	*59·78*	1·44	*2·31*	2·30	*3·88*	+ *2·91*	+ *3·11*	+ *0·87*	+ *1·58*

1) HÜBNER, Berl. Ber. 8, 870. 1875. Ann. Chem. **209**, 342. 1881. 2) KAISER, Ann. Chem. **257**, 100. 1890. 3) Ann. Chem. **368**, 304. 1909. 4) LATSCHINOW, Berl. Ber. **6**, 194. 1873.

Zusammenfassung.

1. Das Verhältnis der physikalischen Konstanten — Siedepunkt, Dichte, Brechungsindizes und spezifische Exaltationen — ist bei den Estern stereoisomerer substituierter Acrylsäuren entsprechend der LANGSETHschen Annahme meist das gleiche wie bei analog gebauten ortho- und para-Derivaten der Benzolreihe. Schlüsse auf die Konfiguration sind in solchen Fällen erlaubt.

2. Es kommen jedoch im einzelnen zahlreiche Ausnahmen vor, die in bestimmten Fällen die Anwendung der Regel verhindern oder unsicher machen.

3. Dies ergibt sich auch beim Vergleich der Ester von Fumar- und Maleinsäuren mit denen von Ortho- und Terephthalsäuren.

4. Die Konfiguration von Oximen lässt sich nicht durch Vergleich ihrer Konstanten mit denen von Phenolen bestimmen.

Marburg, Chemisches Institut.

Über die Elektrolytkoagulation der Kolloide.

VI. Anwendung der Glaselektrode bei der potentiometrischen Verfolgung des Koagulationsprozesses.

Von

Adolph J. Rabinowitsch und **V. A. Kargin.**

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 6. 29.)

Es werden einige Eigentümlichkeiten der HABERschen Glaselektrode besprochen und der Weg gezeigt, diese Elektrode zu absoluten Messungen des p_H schwacher Säuren brauchbar zu machen. Sie wird zur potentiometrischen Verfolgung des Koagulationsprozesses von As_2S_3-Solen verwendet. Die erhaltenen Resultate stimmen mit denjenigen der konduktometrischen Titration überein. Die gefundene Ansäuerung bei der Koagulation des Sols entspricht der nach einer neuen Methode aus konduktometrischen Daten berechneten Ansäuerung. Die Dissoziationskontante der an As_2S_3-Teilchen adsorbierten H_2S-Säure ist ausserordentlich hoch: $K_1 > 3{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$.

In den früheren Arbeiten dieser Reihe[1]) wurde der Versuch gemacht, die Ansäuerung quantitativ zu verfolgen, die stattfindet bei Zugabe von Elektrolytlösungen zu Arsentrisulfidsolen. Die konduktometrische Methode besitzt aber mehrere Nachteile: die Leitfähigkeit ist eine summare Eigenschaft, die von allen in der Lösung vorhandenen Ionen abhängt; die Bestimmung der Ansäuerung ist auf einigen nicht streng zutreffenden Annahmen basiert usw.

Dies alles machte es wünschenswert die direkte potentiometrische Methode anzuwenden, was aber auf bedeutende Schwierigkeiten stiess: die platinierte Platin-Wasserstoffelektrode wird vergiftet, bei der Verwendung der Chinhydronelektrode wirkt das Chinhydron auf die Oberfläche der As_2S_3-Teilchen ein (siehe weiter unten) und hemmt die Ansäuerung.

Dies veranlasste uns die HABERsche Glaselektrode in diesem Falle zu verwenden.

Ohne auf die Theorie dieser Elektrode gleich näher einzugehen, die keinesfalls als abgeschlossen betrachtet werden darf[2]), gehen wir zur Beschreibung der von uns benutzten Glaselektroden und Anlage über.

---

[1]) A. J. RABINOWITSCH, Z. physikal. Chem. **116**, 97. 1925. A. J. RABINOWITSCH und W. DORFMANN, Z. physikal. Chem. **131**, 313. 1928. [2]) Siehe z. B. F. HABER und Z. KLEMENSIEWICZ, Z. physikal. Chem. **67**, 385. 1909. K. HOROWITZ, Z. Physik

1.

Als Glaselektroden wurden dünnwandige Glaskugeln verwendet, die am Ende eines 10 bis 15 cm langen Rohres ausgeblasen wurden. Der Durchmesser der Glaskugeln war etwa 1·5 bis 2 cm, die Wandstärke einige Hundertstel Millimeter, so dass sich die Kugel unter dem Nagel etwas durchbiegt. Dünnere Glaskugeln sind ziemlich zerbrechlich. Für die Geschwindigkeit und Konstanz der Einstellung spielt, wie bekannt, die Glassorte eine bedeutende Rolle. Nach vielen Versuchen erwies sich das leicht schmelzbare Thüringer Glas als für unseren Zweck am meisten geeignete Sorte.

Die Kugeln wurden mit Quecksilber gefüllt und für einige Zeit in angesäuertes Wasser gesteckt. Dabei werden die Alkalimetallionen aus der Glasoberfläche ausgelaugt, bis sich ein konstantes Potential Glas/Wasser einstellt. Dieser Prozess erfordert gewöhnlich 7 bis 10 Tage[1]). Er kann beschleunigt werden, indem die Elektrode in verschiedenen Lösungen ausgelaugt wird von allmählich absteigendem Säuregrad. Es ist vorteilhaft, während des Auslaugens die Elektrode auf sich selbst kurz zu schliessen und einige Stunden vor der Messung den Kurzschluss zu öffnen.

Da uns kein Quadrantelektrometer zur Verfügung stand, haben wir als Nullinstrument im potentiometrischen Schema das Lutz-Edelmannsche Saitenelektrometer angewendet, das uns eine Empfindlichkeit von 2 bis 3 Millivolt auf eine Skalenteilung ergab. Da bei diesen Bedingungen grosse EMK nicht gemessen werden dürfen, kompensierten wir, die Empfindlichkeit allmählich steigernd, die EMK der Kette Glas/gesättigte Kalomelelektrode durch die Abzweigung eines Akkumulators mittels zwei Reihenstöpselwiderständen von Hartmann & Braun.

Die Einstellung und die Messung des Elektrodenpotentials erfordert etwa 5 bis 15 Minuten.

Die Grösse des Normalpotentials der Glaselektrode (d. h. dessen Potential in einer bezüglich Wasserstoffionen 1 norm. Flüssigkeit gegen

---

15, 369. 1923. Z. physikal. Chem. **115**, 424. 1925. P. Gross und O. Halpern, Z. physikal. Chem. **115**, 54. 1925. Über die Anwendbarkeit der Glaselektrode zu p_H-Messungen: H. Schiller, Ann. Phys. **74**, 105. 1924. A. Steiger, Z. Elektrochem. **30**, 259. 1924. W. Hughes, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 2860. 1922. Ph. T. Kerridge, Biochem. Journ. **19**, 611. 1925. J. Scient. Instrum. **3**, 404. 1926. D. A. Mac Innes und M. Dole, Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. **1**, 57. 1929.

[1]) A. Steiger, loc. cit.

eine Bezugselektrode, z. B. gesättigte Kalomelelektrode gemessen) hängt von der Glassorte und der Zeit des Auslaugens ab. Gleich nach der Fertigstellung ändert es sich sehr schnell, dann langsamer, bis es endlich konstant wird. So z. B. änderte sich das Normalpotential E_0 einer von unseren Glaselektroden A I_{III} in folgender Weise:

Tage nach der Fertigstellung:	E_0 in Millivolt:
4	223·8
5	199·9
12	180·2
15	179·7
18	179·9

Ist der Auslaugungsprozess abgeschlossen, so muss das Normalpotential der Elektrode gemessen werden, wozu die Glaskugel in geeignete Pufferlösungen eingetaucht wird. Die Auswahl der betreffenden Pufferlösung erfordert einige Aufmerksamkeit aus weiter unten erörterten Gründen.

2.

Die Glaselektrode besitzt die Eigentümlichkeit, dass ihr Potential nicht allein durch die H-Ionenkonzentration in der umgebenden Lösung bestimmt wird, sondern auch abhängt von der Natur der Säure, welche die H-Ionen abspaltet. Das Potential der Glaselektrode in zwei Lösungen von Säuren verschiedener Dissoziationskonstanten, die ein gleiches p_H besitzen (mit einer Pt-H_2-Elektrode gemessen) ist verschieden.

Die Diskrepanz wächst mit der Differenz der Säurekonstanten. Die Elektrode, deren E_0 mittels einer gegebenen Pufferlösung bestimmt wurde, wird richtige p_H-Werte ergeben in Lösungen derselben Säure, welche in der Pufferlösung enthalten ist und in Lösungen anderer Säuren, die der ersteren der Stärke nach ähnlich sind.

Um diese Eigentümlichkeit der Glaselektrode näher zu untersuchen, haben wir potentiometrische Titrationen verschiedener Säuren mit der Pt-H_2-Elektrode und der Glaselektrode parallel ausgeführt. Die letzteren Titrationen wurden unter Durchleiten von reinem Stickstoff durchgeführt, um sie unabhängig vom Einfluss der Luftkohlensäure zu machen. Die Resultate sind in den Tabellen 1, 2 und 3 und in Fig. 1 angeführt, wo auf allen Kurven die leeren Kreise die Messungen mit der Pt-H_2-Elektrode bezeichnen. Das Normalpotential E_0 der Glaselektrode C_I wurde in einer Lösung 0·001 norm. HCl+ 0·009 norm. KCl bestimmt, deren p_H=3·06 ist.

Tabelle 1. Potentiometrische Titration von 20 cm³ 0·01085 norm. CH_3COOH mit 0·8622 norm. KOH mit der Pt-H_2-Elektrode (bei 20·7°) und der Glaselektrode C_I (bei 21·1°).

Kubikzentimeter Lauge	Pt-H_2-Elektrode		Glaselektrode		Δp_H
	Millivolt	p_H	Millivolt	p_H	
—	329·8	2·51	— 782·3	2·89	+ 0·38
0·5	452·8	3·53	834·3	3·78	0·25
1·0	476·2	3·94	844·4	3·96	0·02
2·5	514·9	4·60	888·8	4·72	0·12
4·0	550·0	5·20	921·1	5·27	0·07
4·6	572·7	5·60	944·4	5·67	0·07
4·9	595·1	5·98	966·6	6·05	+ 0·07
5·0	610·4	6·24	979·7	6·13	— 0·09
5·2	861·6	10·56	1223·1	10·45	— 0·11
5·5	926·6	11·68	1276·6	11·37	— 0·31
6·0	949·5	12·07	1296·8	11·71	— 0·36
7·0	967·0	12·37	1311·0	11·96	— 0·41

Tabelle 2. Potentiometrische Titration von 20 cm³ 0·01 norm. Oxalsäure mit 0·009042 norm. KOH mit der Pt-H_2-Elektrode (bei 19·1°) und der Glaselektrode C_I (bei 21·0°).

Kubikzentimeter Lauge	Pt-H_2-Elektrode		Glaselektrode		Δp_H
	Millivolt	p_H	Millivolt	p_H	
—	372·4	2·17	— 754·5	2·51	+ 0·34
0·5	387·9	2·43	766·6	2·72	+ 0·29
1·0	417·8	2·95	791·7	3·15	+ 0·20
1·5	463·9	3·75	836·0	3·91	+ 0·16
1·8	493·4	4·26	859·1	4·31	+ 0·05
2·0	521·0	4·73	883·3	4·72	— 0·01
2·15	603·8	6·16	911·4	5·20	—
2·25	812·7	9·77	1156·9	9·41	(— 0·36)
2·35	844·9	10·33	1214·2	10·40	+ 0·07
2·50	865·2	10·68	1232·4	10·71	+ 0·03
3·00	887·9	11·07	1255·5	11·11	+ 0·04

Sämtliche mit der Glaselektrode aufgenommenen Titrationskurven sind in vertikaler Richtung etwas zusammengedrückt, desto mehr je schwächer die Säure. Wird die Glaselektrode nach der zu titrierenden Säure eingestellt, so wird die ganze Titrationskurve nach unten verschoben um eine Strecke, die der Diskrepanz zwischen den Ablesungen mit der Glaselektrode und der Pt-H_2-Elektrode gleich ist.

Die Äquivalenzpunkte sämtlicher Kurven, mit den beiden Elektroden erhalten, stimmen vollkommen überein, so dass das Vorhandensein des beschriebenen Effekts keinesfalls die Anwendbarkeit der Glaselektrode bei potentiometrischen Titrationen einschränkt.

Tabelle 3. Potentiometrische Titration von 20 cm³ 0·1 mol. Borsäure mit 0·0942 norm. *KOH* mit der Pt-H_2-Elektrode (bei 19·5°) und der Glaselektrode C_I (bei 21·0°).

Kubikzentimeter Lauge	Pt-H_2-Elektrode		Glaselektrode		Δp_H
	Millivolt	p_H	Millivolt	p_H	
—	525·9	4·81	— 912·4	5·33	+ 0·52
0·1	658·3	7·09	1026·1	7·28	0·19
0·2	676·6	7·41	1042·2	7·55	0·14
0·4	699·2	7·80	1066·4	7·97	0·17
0·7	720·6	8·17	1085·5	8·30	0·13
1·0	734·7	8·41	1099·6	8·54	0·13
1·5	753·3	8·73	1116·7	8·83	0·10
2·5	780·2	9·19	1142·8	9·28	0·09
4·0	822·2	9·92	1184·1	9·99	0·07
4·5	848·1	10·36	1208·2	10·40	0·04
4·8	884·7	11·00	1246·4	11·06	+ 0·06
5·2	932·6	11·82	1278·6	11·61	— 0·21
6·0	956·6	12·23	1296·7	11·92	— 0·32

Zur genauen Messung der p_H-Werte mit der Glaselektrode sollen einige Massregeln vorgenommen werden: das E_0 wird am besten mit Pufferlösungen bestimmt, die eine Säure enthalten, welche der zu messenden Säure der Dissoziationskonstante noch möglichst nahe kommt.

Mit anderen Worten kann der von uns beobachtete Effekt folgendermassen beschrieben werden: bei der 10fachen Änderung der Ionenkonzentration einer schwächeren Säure wird das Potential der Glaselektrode nicht um den normalen Wert (58 Millivolt), sondern weniger geändert. Für Essigsäure ist diese Änderung um etwa 6 bis 8% (im p_H-Bereich von 2 bis 12) kleiner. Bei Durchsicht der Titrationskurven in der klassischen Arbeit von Haber und Klemensiewicz[1]) haben wir denselben Effekt gefunden: die Titrationskurve der Essigsäure ist in vertikaler Richtung sehr merklich zusammengedrückt im Vergleich mit den Kurven der starken Salzsäure und Salpetersäure.

In einer mündlichen Besprechung diesbezüglicher Fragen mit dem einen von uns äusserte Herr Geheimrat F. Haber[2]) die Meinung, dass der beschriebene Effekt durch die Anwesenheit von Alkalimetallionen in den inneren Schichten des ausgelaugten und gequollenen Glases

---

[1]) Haber und Klemensiewicz, loc. cit. [2]) Herrn Geheimrat F. Haber möchten wir auch an dieser Stelle unseren tiefsten Dank aussprechen für die höchst interessante und fördernde Diskussion über die Eigenschaften der Glaselektrode.

zustande kommt. Wird die Elektrode in eine Säurelösung eingetaucht, so dringt die Säure bis zu diesen inneren Schichten und wird durch die Alkalimetallionen zum Teil neutralisiert. Diese Erscheinung ist bei den schwachen Säuren viel stärker ausgeprägt als bei starken, da im ersten Falle die elektrolytische Dissoziation (Aktivität) der Säure durch die Salzbildung stark zurückgedrängt wird.

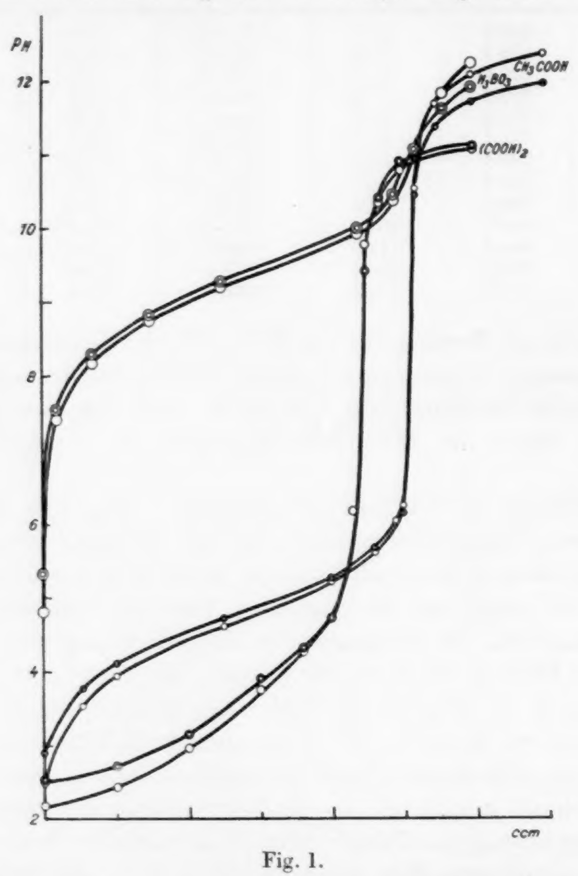


Fig. 1.

Dem Ratschlage von Herrn Geheimrat Haber und dem Vorgang anderer Forscher[1]) folgend, haben wir versucht diese Metallkationen aus dem Glase durch längeres Ausdampfen zu entfernen.

Tatsächlich stellte es sich heraus, dass in einigen Fällen eine derartige Bearbeitung den beschriebenen Effekt fast völlig beseitigte.

[1]) Siehe z. B. A. Steiger, loc. cit.

Jedoch ergaben die ausgedampften Elektroden nicht immer reproduzierbare Resultate und im Falle einer zu langen Einwirkung des Dampfes stellte sich das Potential sehr langsam ein.

Es ist sehr schwierig die Dauer des Ausdampfens festzustellen, die nötig ist, damit eine gegebene Glaselektrode richtige Potentialwerte ergibt, da verschiedene Glaskugeln sich in dieser Beziehung verschieden verhalten. So zeigten z. B. zwei Kugeln aus gleichem Thüringer Glas nach 6stündigem Ausdampfen den Unterschied zwischen zwei verschiedenen Pufferlösungen in p_H 1·58 und 1·49, indem die Pt-H_2-Elektrode für dieselben zwei Lösungen den Unterschied 1·56 ergab.

Als weiterer Nachteil der ausgedampften Elektroden gilt, dass nach Eintauchen einer solchen Elektrode in eine Salz- bzw. Laugenlösung das Nullpotential (gegen eine saure Lösung) bedeutend verändert wird, was bei der Arbeit mit ausgelaugten Elektroden nicht stattfindet. Letztere geben auch weniger mit den Daten der Pt-H_2-Elektrode auseinandergehende Werte im alkalischen Gebiet als die dauernd ausgedampften Glaselektroden.

Diese Beobachtungen führen uns zur folgenden Vorstellung über den Mechanismus der Wirkung der Glaselektrode. Auf dessen Oberfläche, die aus fast reiner Kieselsäure besteht, wird ein bewegliches Gleichgewicht zwischen den adsorbierten und den in der Lösung enthaltenen Ionen eingehalten, welches die Beständigkeit der Angaben der Elektrode sichert. Dauerndes Ausdampfen entfernt die Mehrzahl der adsorbierten Ionen[1]); beim Eintauchen einer solchen Elektrode in eine Flüssigkeit mit gewisser Ionenkonzentration geht die Adsorption wieder vor sich, die adsorbierten Ionen diffundieren in die SiO_2-Schicht, und das Potential wird unbeständig, bis sich ein neues Adsorptions- und Diffusionsgleichgewicht einstellt. In diesem Sinne stellt eine gut gealterte Glaselektrode eine Art „Silicatpuffer" dar, in dem die Konstanz der H-Ionenkonzentration durch die Beziehung der Mengen Kieselsäure und deren Salze bestimmt wird.

Dies veranlasste uns zur Auslaugemethode zurückzukehren, indem wir jedesmal die Elektrode mit einer Pufferlösung kalibrieren, die ein der zu messenden Flüssigkeit nahes p_H besitzt und eine Säure enthält, welche der zu titrierenden Säure der Stärke nach möglichst nahesteht.

---

[1]) Eine solche Elektrode ist sehr vorteilhaft zur Messung des p_H des reinen Wassers und äusserst verdünnter Lösungen; die ausgelaugte Elektrode ist weniger geeignet, da sie dem Wasser einen Teil adsorbierter Ionen abgibt.

In unseren Messungen hatten wir mit Lösungen zu tun, deren p_H-Werte zwischen 3·0 und 3·5 schwankten. Da ausserdem der an den Kolloidteilchen adsorbierte Schwefelwasserstoff eine aussergewöhnlich hohe Dissoziationskonstante besitzt[1]), wurde zur Kalibrierung unserer Glaselektroden der „*HCl*-Puffer" verwendet, der aus 0·001 norm. $HCl + 0{\cdot}009$ norm. KCl besteht und das $p_H = 3{\cdot}06$ ergibt.

Das As_2S_3-Sol, mit welchem die vorliegende Arbeit durchgeführt wurde, war wie früher (loc. cit.) beschrieben dargestellt. Die Konzentration betrug 15·38 g As_2S_3 pro Liter.

Die konduktometrischen Bestimmungen wurden in einem Leitfähigkeitstitrationsgefäss mit blanken Platinelektroden und eingeschliffenem Thermometer durchgeführt. Die Konstante des Gefässes war 0·250.

Resultate.

3.

Bei der Laugentitration des As_2S_3-Sols, dessen Teilchen mit H_2S beladen sind, ergibt sich die typische konduktometrische Kurve einer ziemlich starken Säure mit einem klar ausgeprägten Minimum (siehe Tabelle 4 und Fig. 2).

Gleichzeitig wurde das Sol potentiometrisch mit einer Glaselektrode titriert. Die Resultate sind in Tabelle 5 angeführt.

Auf der Fig. 2 sind die Resultate beider Titrationen angeführt. Zur potentiometrischen Titrationskurve geben wir auch die Ab-

Tabelle 4. Konduktometrische Titration von 40 cm³ As_2S_3 mit 0·01 norm. KOH. $R = 2500\ \Omega$. $t = 20{\cdot}0°$.

Kubikzentimeter	$\frac{a}{1000-a}\cdot q$	Kubikzentimeter	$\frac{a}{1000-a}\cdot q$
—	1·506	2·8	0·9115
0·06	1·502	3·2	0·8248
0·10	1·491	3·6	0·7389
0·2	1·4704	4·0	0·6600
0·3	1·4499	4·4	0·6003
0·4	1·4297	4·7	0·5732
0·5	1·4097	4·8	0·5719
0·7	1·3654	4·9	0·5731
1·0	1·2993	5·2	0·5848
1·3	1·2367	6·0	0·6610
1·6	1·1775	8·0	0·9583
2·0	1·0885	10·0	1·3434
2·4	0·9982		

[1]) Siehe z. B. Rabinowitsch, loc. cit. Rabinowitsch und Laskin, Z. physikal. Chem. **134**, 387. 1928.

Tabelle 5.

Potentiometrische Titration von 20 cm³ As_2S_3-Sol mit 0·01 norm. KOH mit der Glaselektrode B_{III}. $t = 18·1°$. $E_0 = 199·9$ Millivolt.

Kubikzentimeter	Millivolt	p_H	Kubikzentimeter	Millivolt	p_H
—	+ 10·1	3·295	1·2	— 5·4	3·56
0·05	11·3	3·27	1·4	10·5	3·65
0·10	11·5	3·27	1·7	20·7	3·83
0·15	12·5	3·25	2·0	39·9	4·16
0·20	12·1	3·26	2·2	58·0	4·48
0·25	11·5	3·27	2·3	70·5	4·69
0·30	12·7	3·25	2·4	83·4	4·92
0·35	12·1	3·26	2·5	96·9	5·15
0·40	12·1	3·26	2·7	116·6	5·49
0·45	10·9	3·28	3·0	140·2	5·90
0·50	8·9	3·32	3·5	166·0	6·35
0·55	8·5	3·32	4·0	182·5	6·64
0·75	7·0	3·35	5·0	202·7	6.99
1·00	0·0	3·47	6·0	211·4	7·14

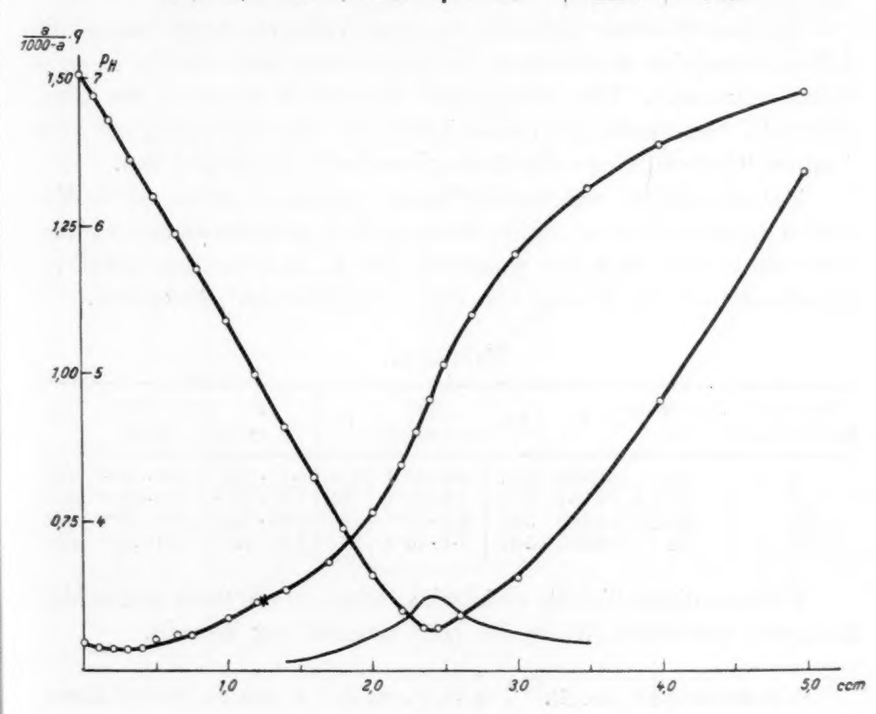


Fig. 2.

leitungskurve, deren Maximum den Neutralisationspunkt genauer angibt. Die Lage dieses Maximums stimmt mit derjenigen des Minimums auf der konduktometrischen Titrationskurve überein.

Wie bekannt, ergibt das p_H des Punktes, wo die Hälfte der Säure neutralisiert ist, das p_K, d. h. den negativen Logarithmus der Dissoziationskonstante der Säure. Bestimmen wir ihn aus der Fig. 2, so erhalten wir $p_K = 3{\cdot}43$, was $K_1 = 3{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ ergibt. Dieser Wert ist viel höher als derjenige, welcher von einem von uns[1]) aus konduktometrischen Daten angenähert zu $K_1 \sim 10^{-2}$ geschätzt wurde. Ziehen wir aber die Überlegungen in Betracht, welche in der Arbeit von RABINOWITSCH und LASKIN (loc. cit.) angeführt wurden, so sehen wir, dass der Wert von $K_1 = 3{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ die untere Grenze der Konstante darstellen kann und in diesem Falle dem höheren Wert 10^{-2} nicht widerspricht.

Dass der hier gefundene Wert nicht die echte Konstante ergibt, erhellt auch aus der etwas abnormen Form der Titrationskurve, die am Anfang flach verläuft anstatt nach oben zu gehen.

In den früheren Arbeiten unseres Laboratoriums waren die Autoren bestrebt, unmittelbar die Ansäuerung während der Koagulation zu messen. Dies ermöglichte erst die Anwendung der Glaselektrode. Sie erlaubt auch diese Daten mit den indirekten, auf konduktometrischem Wege erhaltenen Resultaten zu vergleichen.

Da sich das Sol mit der Zeit etwas verändert, geben wir in Tabelle 6 die für das verschiedene Alter des Sols gefundenen Säuregrade, nach den beiden Methoden gemessen. Die $h_\varkappa$ sind aus den Leitfähigkeitsdaten nach der Formel von PAULI und SEMLER[2]) berechnet.

Tabelle 6.

Alter des Sols in Tagen	Elektrode-Nr.	E_0	p_H	$[H^+]$ potentiom.	t^0	$\varkappa$ in *mho*	$[H^+]$ Leitf.	t^0
3	A_{III}	203·5	3·47	$3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	17·0	$1{\cdot}12 \cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	21·0
9	B_{III}	219·1	3·33	$4{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$	16·2	$1{\cdot}51 \cdot 10^{-3}$	$4{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	20·0
23	B_{III}	179·9	3·21	$6{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	18·5	$1{\cdot}96 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	20·0
36	C_{I}	624·9	3·15	$7{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	20·5	$2{\cdot}80 \cdot 10^{-3}$	$7{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	25·0

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, stimmen die nach den beiden Methoden erhaltenen Werte der $[H^+]$ ziemlich gut überein.

---

[1]) RABINOWITSCH, loc. cit. [2]) W. PAULI und A. SEMLER, Kolloid-Ztschr. **34**, 145. 1924.

Weiter unten sind in den Tabellen 7 bis 12 die Resultate der potentiometrischen und konduktometrischen Titrationen des Koagulationsprozesses des As_2S_3-Sols mittels 0·01 norm. Lösungen von KCl, $BaCl_2$ und $AlCl_3$ angeführt. Jedes Paar der Bestimmungen wurde möglichst gleichzeitig ausgeführt, damit die mögliche Veränderung des Sols mit der Zeit die Messungen nicht beeinflusst.

Tabelle 7. Konduktometrische Titration von 40 cm³ As_2S_3-Sol mit 0·01 norm. KCl. $R = 700\ \Omega$. $t = 20·0°$. $[H^+]$ im reinen Sol $= 5·29 \cdot 10^{-4}$.

Kubikzentimeter	$\frac{a}{1000-a} \cdot q$	Ansäuerung I	Ansäuerung II	Kubikzentimeter	$\frac{a}{1000-a} \cdot q$	Ansäuerung I	Ansäuerung II
—	0·5480		—	5·0	1·2535	$2·54 \cdot 10^{-4}$	$3·44 \cdot 10^{-4}$
0·2	0·5902	$3·0 \cdot 10^{-5}$	3·33	6·0	1·3720	—	$3·82 \cdot 10^{-4}$
0·6	0·6571	$6·5 \cdot 10^{-5}$	7·56	7·0	1·4833	—	$4·09 \cdot 10^{-4}$
1·0	0·7212	$9·6 \cdot 10^{-5}$	1·14	8·0	1·5842	—	$4·22 \cdot 10^{-4}$
1·6	0·8106	$1·33 \cdot 10^{-4}$	1·62	10·0	1·799	—	$1·67 \cdot 10^{-4}$
2·0	0·8696	$1·57 \cdot 10^{-4}$	1·93	12·0	2·009	—	$5·04 \cdot 10^{-4}$
3·0	1·0084	$2·04 \cdot 10^{-4}$	2·58	14·0	2·213	—	$5·13 \cdot 10^{-4}$
4·0	1·1353	$2·36 \cdot 10^{-4}$	3·08				

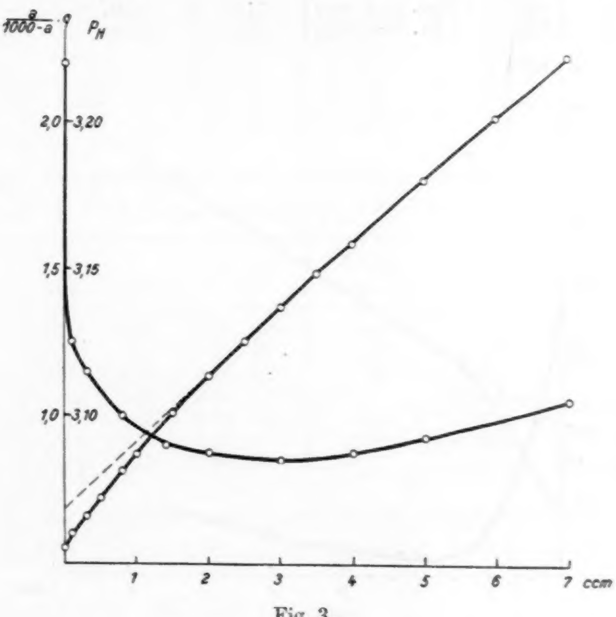


Fig. 3.

Tabelle 8. Potentiometrische Titration von 20 cm³ As_2S_3-Sol mit 0·01 norm. KCl. Glaselektrode B_{III}. $t = 18·0°$. $E_0 = 179·6$ Millivolt.

Kubikzentimeter	Millivolt	p_H	$[H^+]$ korr	Kubikzentimeter	Millivolt	p_H	$[H^+]$ korr
—	− 6·1	3·22	$6·02 \cdot 10^{-4}$	2·0	+ 2·2	3·075	$9·26 \cdot 10^{-4}$
0·1	− 2·2	3·15	$7·12 \cdot 10^{-4}$	3·0	+ 2·4	3·07	$9·79 \cdot 10^{-4}$
0·3	− 1·0	3·13	$7·52 \cdot 10^{-4}$	4·0	+ 2·2	3·075	$1·01 \cdot 10^{-3}$
0·8	+ 0·8	3·10	$8·26 \cdot 10^{-4}$	5·0	+ 1·6	3·085	$1·03 \cdot 10^{-3}$
1·4	+ 2·0	3·08	$8·90 \cdot 10^{-4}$	7·0	+ 0·2	3·11	$1·05 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 9. Konduktometrische Titration von 40 cm³ As_2S_3-Sol mit 0·01 norm. $BaCl_2$. $R = 1200\ \Omega$. $t = 21·0°$. $[H^+]$ im reinen Sol $= 3·03 \cdot 10^{-4}$.

Kubikzentimeter	$\frac{a}{1000-a} \cdot q$	Ansäuerung I	Ansäuerung II	Kubikzentimeter	$\frac{a}{1000-a} \cdot q$	Ansäuerung I	Ansäuerung II
—	0·5385	—	—	3·0	1·822	$5·73 \cdot 10^{-4}$	6·55
0·08	0·5835	$3·37 \cdot 10^{-5}$	2·62	3·5	1·956	$6·06 \cdot 10^{-4}$	6·99
0·2	0·6318	$4·42 \cdot 10^{-5}$	5·00	4·0	2·052	$6·01 \cdot 10^{-4}$	7·12
0·5	0·7859	$1·22 \cdot 10^{-4}$	1·36	5·0	2·274	—	7·63
1·0	1·0291	$2·40 \cdot 10^{-4}$	2·69	7·0	2·652	—	8·11
1·5	1·2629	$3·51 \cdot 10^{-4}$	3·95	9·0	3·014	—	8·45
2·0	1·4863	$4·54 \cdot 10^{-4}$	5·10	10·0	3·199	—	8·66
2·25	1·5907	$5·00 \cdot 10^{-4}$	5·63		Koagulation		
2·5	1·683	$5·36 \cdot 10^{-4}$	6·07	11·0	3·395	—	8·96
2·75	1·759	$5·59 \cdot 10^{-4}$	6·36	13·0	3·733	—	9·11

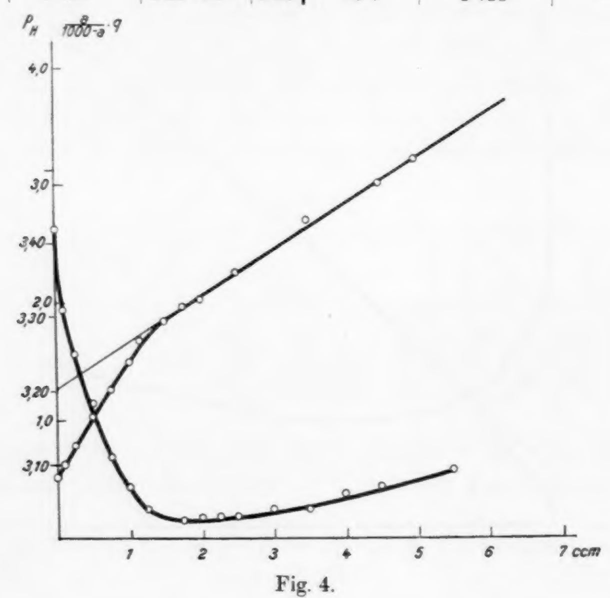


Fig. 4.

Tabelle 10. Potentiometrische Titration von 20 cm³ As_2S_3-Sol mit 0·01 norm. $BaCl_2$. Glaselektrode B_I. $t = 17·8°$. $E_0 = 289·2$ Millivolt.

Kubikzentimeter	Millivolt	p_H	$[H^+]$ korr	Kubikzentimeter	Millivolt	p_H	$[H^+]$ korr
—	92·0	3·42	3·80 · 10^{-4}	2·00	114·2	3·03	1·03 · 10^{-3}
0·04	93·4	3·39	4·08 · 10^{-4}	2·25	114·2	3·03	1·04 · 10^{-3}
0·10	98·1	3·31	4·92 · 10^{-4}	2·5	114·2	3·03	1·05 · 10^{-3}
0·25	101·9	3·25	5·70 · 10^{-4}	3·0	113·6	3·04	1·05 · 10^{-3}
0·50	106·2	3·17	6·92 · 10^{-4}	3·5	113·8	3·04	1·07 · 10^{-3}
0·75	110·0	3·11	8·05 · 10^{-4}	4·0	112·6	3·06	1·045 · 10^{-3}
1·00	111·8	3·07	8·93 · 10^{-4}	5·0	112·0	3·07	1·06 · 10^{-3}
1·25	113·6	3·04	9·70 · 10^{-4}		Koagulation		
1·50	114·6	3·02	1·025 · 10^{-3}	7·0	110·8	3·09	1·10 · 10^{-3}
1·75	114·6	3·025	1·03 · 10^{-3}				

Tabelle 11. Konduktometrische Titration von 40 cm³ As_2S_3-Sol mit 0·01 norm. $AlCl_3$. $R = 1200\ \Omega$. $t = 20·0°$. $[H^+]$ des reinen Sols $= 3·03 \cdot 10^{-4}$.

Kubikzentimeter	$\frac{a}{1000 - a} \cdot q$	Ansäuerung	Kubikzentimeter	$\frac{a}{1000 - a} \cdot q$	Ansäuerung
—	0·5106	—	2·8	1·806	5·96 · 10^{-3}
0·08	0·5490	1·80 · 10^{-5}	3·0	1·878	6·23 · 10^{-3}
0·2	0·6030	4·24 · 10^{-5}	3·4	1·971	6·40 · 10^{-3}
0·5	0·7423	1·08 · 10^{-4}		Koagulation	
1·0	0·9769	2·16 · 10^{-4}	4·0	2·107	6·62 · 10^{-3}
1·4	1·1718	3·08 · 10^{-4}	5·0	2·325	6·94 · 10^{-3}
1·7	1·3002	3·64 · 10^{-4}	6·0	2·490	—
2·0	1·4382	4·27 · 10^{-4}	7·0	2·665	—
2·4	1·590	4·88 · 10^{-4}	8·0	2·854	—
2·6	1·716	5·55 · 10^{-4}	10·0	3·105	—

Tabelle 12. Potentiometrische Titration von 20 cm³ As_2S_3-Sol mit 0·01 norm. $AlCl_3$. Glaselektrode B_{III}. $t = 18·0°$. $E_0 = 180·4$ Millivolt.

Kubikzentimeter	Millivolt	p_H	$[H^+]$ korr	Kubikzentimeter	Millivolt	p_H	$[H^+]$ korr
—	− 9·7	3·29	5·13 · 10^{-4}	1·50	+ 3·4	3·06	9·35 · 10^{-4}
0·02	− 7·9	3·26	6·51 · 10^{-4}	1·70	+ 2·6	3·08	9·03 · 10^{-4}
0·05	− 6·5	3·24	5·76 · 10^{-4}	1·80	+ 3·0	3·07	9·28 · 10^{-4}
0·10	− 5·4	3·22	6·05 · 10^{-4}		Koagulation		
0·20	− 3·6	3·185	6·60 · 10^{-4}	2·50	+ 4·0	3·05	1·00 · 10^{-3}
0·50	− 1·6	3·15	7·26 · 10^{-4}	4·00	+ 4·0	3·05	1·07 · 10^{-3}
1·00	+ 0·4	3·12	7·96 · 10^{-4}				

Die in den Tabellen angeführten Ansäuerungswerte sind aus den experimentellen Daten nach dem folgenden Verfahren[1]) berechnet.

[1]) Kolloides WO_3. Erscheint demnächst.

Bezeichnen wir die Änderung der Leitfähigkeit pro Kubikzentimeter zugegebener Elektrolytlösung auf dem geradlinigen Teil der konduktometrischen Titrationskurve (nach Erreichung des „Wendepunktes") $\frac{\Delta \varkappa_g}{\Delta L}$, so können wir schreiben:

$$\varkappa - \varkappa_0 L \frac{\Delta \varkappa_g}{\Delta L} = \frac{(u_H + v_{\mathrm{An}})C}{1000} - \frac{(u_{\mathrm{Kat}} + v_{\mathrm{An}})C}{1000} = \frac{(u_H - u_{\mathrm{Kat}})C}{1000},$$

wo L die Anzahl der Kubikzentimeter Elektrolytlösung, $\varkappa_0$ die anfängliche Leitfähigkeit des Sols, $\varkappa$ die Leitfähigkeit des Sols mit der zugegebenen Menge der Elektrolytlösung, u und v die Beweglichkeiten der Kationen bzw. Anionen bezeichnet.

Daraus folgt:

$$C = \frac{1000\,\varkappa_{\mathrm{ac}}}{u_H - u_{\mathrm{Kat}}}, \tag{1}$$

wo C die Konzentration der verdrängten H-Ionen in Grammäquivalent, $\varkappa_{\mathrm{ac}} = \varkappa - \varkappa_0 - L \frac{\Delta \varkappa_g}{\Delta L}$ bezeichnet.

Diese Berechnungsweise unterscheidet sich etwas von der früher gegebenen[1]). Hier wird nicht die Annahme gemacht, dass sämtliche eingeführten Kationen an den Mizellen adsorbiert werden. In dieser Beziehung sind die nach dem neuen Verfahren gewonnenen Daten genauer und stimmen besser mit den potentiometrischen Resultaten überein. Die Beweglichkeit der Kolloidteilchen selbst wird in den beiden Methoden nicht berücksichtigt, und da die Teilchen im Koagulationsprozess ausfallen, so ergibt die Berechnung der Ansäuerung aus der Leitfähigkeitsänderung etwas zu niedrige Werte.

Zum Vergleich führen wir die nach den verschiedenen Verfahren gefundenen Ansäuerungswerte für einige Punkte der Titrationskurve von 40 cm³ As_2S_3-Sol mit 0·01 norm. $BaCl_2$ an:

1	2	3	4
Kubikzentimeter $BaCl_2$-Lösung	Ansäuerung graphisch gefunden	Ansäuerung nach der neuen Methode berechnet	Ansäuerung potentiometrisch gemessen
1·0	$2{\cdot}76 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}40 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}52 \cdot 10^{-4}$
2·0	$5{\cdot}34 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}54 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}58 \cdot 10^{-4}$
3·0	$7{\cdot}23 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}73 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}96 \cdot 10^{-4}$
5·0	$9{\cdot}77 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}01 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}61 \cdot 10^{-4}$

[1]) Rabinowitsch und Dorfmann, loc. cit.

Ausser dem ersten Punkt (bei 1·0 cm³ $BaCl_2$-Lösung) stimmen die Werte der Spalten 3 und 4 innerhalb 10% überein. Die graphische Methode gibt grössere Abweichungen.

In den Fällen wo die H-Ionenverdrängung nach dem „Wendepunkt" vor sich geht, wird eine grössere Diskrepanz zwischen den konduktometrischen und potentiometrischen Daten beobachtet, wie z. B. bei der Titration mit einwertigen Kationen (K).

Für diese Fälle soll Formel (1) abgeändert werden, da hier nicht mehr die Annahme gilt, dass die Veränderung der Leitfähigkeit $L\frac{\Delta \varkappa_g}{\Delta L}$ bloss durch Zugabe des Elektrolyts erzielt wird, welches dabei mit den Teilchen keinerlei reagiert. Hier wollen wir also $L\frac{\Delta \varkappa_g}{\Delta L}$ durch $\Delta \varkappa$ ersetzen und die durch Salzzugabe bestimmte Leitfähigkeitsänderung nach KOHLRAUSCH schreiben:

$$\Delta \varkappa = \frac{C_S(u+v)}{1000},$$

wo C_S die Konzentration des Elektrolyts im Sol bezeichnet, die sich nach Erreichung des Adsorptionsgleichgewichts einstellt.

Führen wir $\Delta \varkappa$ anstatt $L\frac{\Delta \varkappa_g}{\Delta L}$ in die Formel (1) ein, so erhalten wir:

$$C = \frac{1000\left[\varkappa - \varkappa_0 - \frac{C_S(u_{\mathrm{Kat}} + v_{\mathrm{An}})}{1000}\right]}{u_H - u_{\mathrm{Kat}}},$$

was nach Umformung

$$C = \frac{1000(\varkappa - \varkappa_0) - C_S(u_{\mathrm{Kat}} + v_{\mathrm{An}})}{u_H - u_{\mathrm{Kat}}} \qquad (2)$$

ergibt. Diese Formel berücksichtigt nicht die Änderung der Aktivität des eingeführten Salzes in der kolloiden Lösung: am Anfang der Titration, wo die zugegebenen Kationen adsorbiert werden, ist der dadurch bedingte Fehler nicht gross, er wächst aber mit der Menge des zugesetzten Elektrolyts. In den oben gegebenen Tabellen sind die Ansäuerungswerte, die nach den Formeln (1) und (2) berechnet sind, in den Spalten 1 und 2 angeführt. Wie der Vergleich mit den potentiometrischen Resultaten zeigt, stimmt Formel (1) besser für zweiwertige Kationen, Formel (2) für einwertige Kationen. Die Salze von Al sind stark hydrolysiert, was die Titrationskurve unübersichtlich macht.

4.

Wie oben ausgeführt, hat die Chinhydronelektrode die bei Zugabe von Salzlösungen zu As_2S_3-Solen stattfindende Ansäuerung nicht angezeigt. Wurde zu diesen Solen HCl zugegeben, so ergab die Chinhydronelektrode eine schwache Ansäuerung, die aber der zugesetzten Säuremenge keinesfalls entsprach. Als Ursachen dieses mangelhaften Betragens der Chinhydronelektrode könnten folgende Prozesse betrachtet werden: entweder die Vergiftung der Elektrode in der As- und S-enthaltenden Kolloidlösung oder die Wechselwirkung von Kolloidteilchen mit Chinhydron, welche die H-Ionenverdrängung hemmt. Um diese Frage zu klären, wurde ein As_2S_3-Sol mit der Glaselektrode bei Zugabe von 0·01 norm. $BaCl_2$ titriert und dann dasselbe Sol, dem eine kleine Menge Chinhydron zugegeben wurde:

Tabelle 13. Potentiometrische Titration von 20 cm³ As_2S_3-Sol + 0·01 g Chinhydron mit 0·01 norm. $BaCl_2$. Glaselektrode B_{III}. $t = 17·5°$. $E_0 = 179·7$ Millivolt.

Kubikzentimeter	Millivolt	p_H	Kubikzentimeter	Millivolt	p_H
—	— 9·5	3·28	2·5	— 2·2	3·16
0·05	— 6·5	3·23	4·0	— 4·0	3·19
0·1	— 7·5	3·25	5·0	— 5·2	3·21
0·2	— 4·4	3·20		Koagulation	
0·5	— 2·4	3.16	6·0	— 5·4	3·21
1·0	— 0·6	3·13	8·0	— 6·1	3·23
1·5	— 1·6	3·15			

Tabelle 14. Potentiometrische Titration von 20 cm³ As_2S_3-Sol (ohne Chinhydron) mit 0·01 norm. $BaCl_2$. Glaselektrode B_{III}. $t = 18·5°$. $E_0 = 179·9$ Millivolt.

Kubikzentimeter	Millivolt	p_H	Kubikzentimeter	Millivolt	p_H
—	— 5·7	3·21	3·5	+ 6·1	3·01
0·05	— 1·6	3·14	4·5	+ 5·3	3·02
0·15	— 0·2	3·12	5·5	+ 2·0	3·08
0·5	+ 2·4	3·08	6·0	+ 1·6	3·085
1·0	+ 4·5	3·035		Koagulation	
1·5	+ 5·7	3·01	8·0	— 1·2	3·13
2·0	+ 6·3	3·00	10·0	— 1·2	3·13
2·5	+ 6·1	3·01			

Wie aus den Tabellen 13 und 14 und Fig. 5 (obere Kurve mit Chinhydron, untere ohne) ersichtlich, hemmt tatsächlich die Zugabe von Chinhydron zum Sol die Verdrängung von H-Ionen. Hier werden

parallele Messungen mit der Chinhydronelektrode nicht angeführt, da sie in diesem Sol (wahrscheinlich wegen dessen „jungen“ Alters und grossen As_2S_3-Gehalts) überhaupt keine konstante und reproduzierbare Werte ergab.

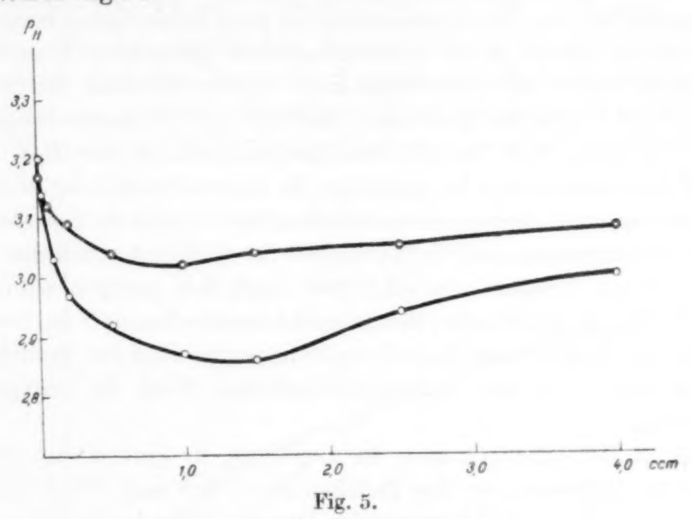


Fig. 5.

5.

Die Menge der durch Salzzugabe verdrängten H-Ionen (Ansäuerung), die potentiometrisch mit der Glaselektrode oder konduktometrisch gemessen wird, muss der Differenz zwischen dem Totalgehalt des Sols an H-Ionen (durch konduktometrische oder potentiometrische Laugentitration bestimmt) und der Menge freier H-Ionen (aus p_H oder der Leitfähigkeit gefunden) entsprechen. Diese Differenz ($h_t - h_x$ bzw. $h_t - h_p$) ist der Menge der an den Kolloidteilchen gebundenen H-Ionen gleich, die bei der Koagulation frei werden. Die direkt gemessene Ansäuerung darf augenscheinlich diese maximal mögliche Ansäuerung ($h_t - h_{p,x}$) nicht übersteigen. Die Tabelle 15 gibt die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Ansäuerungswerte an.

Tabelle 15.

$h_t - h_x$	$h_t - h_p$	Titration mit:	Ansäuerung potentiometrisch	Ansäuerung graphisch	Ansäuerung konduktometrisch nach der neuen Methode
$8{\cdot}11 \cdot 10^{-4}$	$8{\cdot}47 \cdot 10^{-4}$	*Ba*	$6{\cdot}50 \cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}98 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}99 \cdot 10^{-4}$
$6{\cdot}98 \cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}71 \cdot 10^{-4}$	*K*	$3{\cdot}52 \cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}34 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}24 \cdot 10^{-4}$

Diese Tabelle zeigt, dass die Ansäuerungswerte, die nach der potentiometrischen und der neueren konduktometrischen Methode (II) gefunden wurden, voneinander weniger als um 10% abweichen. Ziehen wir die relativ niedrige Genauigkeit der letzteren Methode in Betracht, so können wir die Übereinstimmung als ganz befriedigend bezeichnen.

Die in dieser Arbeit potentiometrisch gefundene Übereinstimmung der Lagen der „Wendepunkte" bei der Titration des Sols mit Salzen und Lauge, der Säurewerte des Sols und der Ansäuerungswerte, sowie der hohe Wert für die Dissoziationskonstante von H_2S, der an den Teilchen adsorbiert ist, bestätigt die Anwendbarkeit der konduktometrischen (sowie der potentiometrischen) Methode bei der Untersuchung von Kolloidlösungen und die Richtigkeit der wichtigsten Schlüsse, die in den früheren Arbeiten (loc. cit.) über As_2S_3-Sole gezogen wurden.

Der Vergleich zwischen den konduktometrischen und den potentiometrischen Daten dieser Arbeit ergibt folgendes Bild der Verdrängung der H-Ionen von den As_2S_3-Kolloidteilchen durch die zugegebenen Kationen.

Wird $BaCl_2$-Lösung zum Sol zugesetzt, so werden (am Anfang) sämtliche Ba-Ionen von den Teilchen adsorbiert und dabei wird eine äquivalente Menge H-Ionen aus der Doppelschicht in die Lösung verdrängt. Bei weiterer Zugabe von $BaCl_2$, näher zum „Wendepunkt" wird die Menge der verdrängten H-Ionen und augenscheinlich die Menge adsorbierter Ba-Ionen kleiner als die Menge zugegebener Ba-Ionen. Im Gebiet des „Wendepunktes" wird die erste konstant: sämtliche (verdrängbare) H-Ionen sind von den Kolloidteilchen in die Lösung verdrängt und bleiben dort frei.

Bei der Zugabe von KCl-Lösungen zum Sol bleibt die Menge der verdrängten H-Ionen kleiner als die Menge zugegebener K-Ionen. Wahrscheinlich werden nicht alle K-Ionen von den Teilchen adsorbiert, sondern verteilen sich zwischen den Teilchen und der Lösung. Das K-„Salz" der kolloiden Säure $(nAs_2S_3)SH_2$ ist „löslicher" oder „höher dissoziiert" als das Ba-„Salz". Nach der Erreichung des Wendepunktes geht die Verdrängung der H-Ionen (und Adsorption der K-Ionen) viel langsamer vor sich, bleibt aber nicht still stehen, bis die Menge der H-Ionen in der Lösung derjenigen gleich wird, die durch Ba-Ionen verdrängt wird. Dazu muss eine sehr hohe Konzentration der K-Ionen in der Lösung erreicht werden.

Diese Verhältnisse werden durch Fig. 6 illustriert, wo die Kurve *Kat* die wachsende Konzentration (in Grammäquivalent pro Liter)

der zugegebenen Kationen, die Kurven H_{Ba} und H_k die Konzentrationen der H-Ionen, die durch entsprechende Kationen verdrängt werden (in Δ_{Kat} ausgedrückt), $\varkappa_{Ba}$ und $\varkappa_k$ die konduktometrischen Titrationskurven (mit Ba- und K-Salz) wiedergibt (in $\frac{a}{1000-a}\cdot q$-Einheiten, die der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ proportional sind). Fig. 6 wurde nach den Daten der Tabellen 7 und 9 aufgezeichnet

Es hat uns also eine detaillierte Untersuchung zu Schlüssen geführt, die in einem Punkt von denjenigen abweichen, welche in der

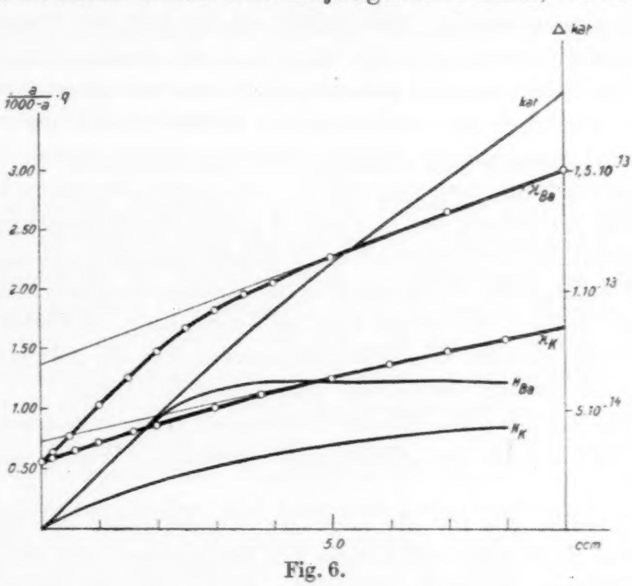


Fig. 6.

Arbeit von einem von uns mit Herrn W. A. Dorfmann (loc. cit.) erhalten wurden: urteilen wir nach der Menge der verdrängten H-Ionen, so können wir nicht mehr wie früher behaupten, dass alle Kationen verschiedener Wertigkeit im Wendepunkt der konduktometrischen Titrationskurve in äquivalenter Menge adsorbiert werden; dies gilt nur für die Kationen höherer Valenz (zwei-, dreiwertig usw.). Für die einwertigen Kationen wird dieses Adsorptionsmaximum erst bei viel höheren Konzentrationen erreicht, wodurch auch zum Teil die schwache Koagulationsfähigkeit der einwertigen Kationen erklärt wird.

Betrachten wir die Verdrängungskurven der H-Ionen durch verschiedene Kationen als angenähert die Form der Adsorptionsisothermen der entsprechenden Kationen wiedergebend (wenigstens in

ihren Anfangsteilen), so sehen wir, dass diese Kurven für Kationen verschiedener Wertigkeit verschiedene Form haben, was der bekannten Annahme von FREUNDLICH[1]) entschieden widerspricht.

Zusammenfassung.

1. Das Potential der Glaselektrode ändert sich mit dem p_H der Säurelösung linear, weniger aber als dasjenige der Platinelektrode.

2. Die Abweichungen von dem normalen Gang sind von der Natur der in der Lösung enthaltenen Säure und von der H-Ionenkonzentration abhängig. Der Fehler wächst mit der Verminderung der Dissoziationskonstante der Säure und mit wachsendem p_H.

3. Der Fehler kann zu ganz kleinen Werten zurückgeführt werden, wenn die Elektrode mit Pufferlösungen kalibriert wird, die ein der zu messenden Lösung nahes p_H besitzen und eine Säure enthalten, deren Dissoziationskonstante derjenigen der zu untersuchenden Säure naheliegt.

4. Bei Einhaltung der in Punkt 3 genannten Bedingungen ist die Glaselektrode bei der Untersuchung kolloïder Lösungen gut anwendbar.

5. Die Lage des Wendepunktes der potentiometrischen Kurve bei der Laugetitration von Säuren fällt bei Anwendung der Platin-Wasserstoffelektrode und der Glaselektrode überein, was die Anwendung der letzteren zu potentiometrischen Titrationen berechtigt.

6. Die mit der Glaselektrode bestimmten H-Ionenkonzentrationen stimmen mit den aus der Leitfähigkeit berechneten Werten angenähert überein.

7. Dasselbe gilt für die Lage der Wendepunkte der Titrationskurven von As_2S_3-Solen mit Lauge- und Salzlösungen, die auf potentiometrischen sowie konduktometrischen Wegen erhalten wurden.

8. Die mit der Glaselektrode gefundenen Werte der Ansäuerung der As_2S_3 bei Elektrolytzugabe stimmen bis auf kleine Messfehler mit denjenigen überein, die aus den konduktometrischen Daten berechnet werden.

9. Aus diesen Ansäuerungswerten können bestimmte Schlüsse über die Adsorption verschiedener Kationen und deren Adsorptionsisotherme gezogen werden.

10. Es wurde der hohe Wert der Dissoziationskonstante für die an den Kolloidteilchen adsorbierte Schwefelwasserstoffsäure bestätigt.

[1]) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, S. 583f. Leipzig 1923.

Moskau, KARPOW-Institut für Chemie. Kolloidchem. Laboratorium.

Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XVIII.

Über die gasfreie Kohle als Adsorbent.

Von

Nikolai Schilow und Konstantin Tschmutow.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 6. 29.)

Es wurde die Adsorption von Sauerstoff, Chlorwasserstoff, Kohlensäure und Kaliumchlorid an gasfreier Kohle studiert und die darauffolgende hydrolytische Adsorption durch p_H-Messungen untersucht. Im Falle von Sauerstoff wird eine Oxydation der Kohle konstatiert.

I. Vorbemerkungen. Apparatur und Methodik.

Die vorläufige Mitteilung von Frl. Burstein und H. Frumkin[1]) veranlasst uns, früher als es geplant wurde, einige Versuche zu publizieren, welche wir im Anschluss und als Fortsetzung der früher von uns veröffentlichten Untersuchung über die ersten Stadien der Adsorption ausgeführt haben[2]). Wir haben in der betreffenden Abhandlung ausdrücklich betont, dass der damals von uns erhaltenen Kohle keine gasfreie intakte Oberfläche zugeschrieben werden konnte. Es ist uns damals nicht gelungen, wie wir es allerdings konstatiert haben, durch wiederholte Bearbeitung der Kohle mit Wasserstoff beim gleichzeitigen Glühen und Auspumpen die Oberflächengasschicht, welche wir als durch Kohlensäure gebildet experimentell bestimmt haben, von der Kohle völlig zu entfernen. Um diese Aufgabe zu verwirklichen, haben wir weitere Versuche unter Anwendung eines Hochvakuums und unter Vermeidung jeder Berührung der Kohle mit Luft angestellt.

Unser Apparat wurde folgenderweise konstruiert (vgl. Fig. 1). Die aktivierte Kohle[3]) *a* (etwa 0·3 g) befindet sich in einer Quarzglasröhre von etwa 2 cm im Durchmesser (*b*), welche durch einen

---

[1]) Burstein und Frumkin, Z. physikal. Chem. **141**, 219. 1929. [2]) Schilow und Tschmutow, Z. physikal. Chem. **133**, 188. 1928. [3]) Über die Bereitung der aktivierten Kohle vgl. Schilow und Tschmutow, loc. cit., sowie auch Dubinin, Z. physikal. Chem. **140**, 81. 1929. Da wir den Zucker in einem elektrisch geheizten Quarzglasgefäss verkohlen, so ist in unseren Versuchen eine Verunreinigung der Kohle mit Schwefeldioxyd, welche Frl. Burstein und H. Frumkin (Z. physikal. Chem. **141**, 158. 1929) an ihrer Kohle konstatieren, vollständig ausgeschlossen.

Schliff mit Quecksilberdichtung versehen (*c*) mit den übrigen Teilen des Apparats verbunden ist. Um eine Diffusion der Gase durch die Wände der Röhre zu vermeiden, ist die Röhre mit einem Quarzglasmantel (*d*) umgeben, welcher während des Versuchs bis zu 1 mm Druck evakuiert werden kann. Das Ganze wird im elektrischen Ofen bis 825° erhitzt und gleichzeitig wird der Apparat mit zwei Langmuirschen Pumpen und einer Ölvorpumpe bis zum Druck von 10^{-4} bis 10^{-5} mm ausgepumpt, beim nachherigen Abkühlen fällt der Druck bis 10^{-6} mm ab. Das Auspumpen dauert 6 bis 7 Stunden. Die völlig gasfreie Lösung (vgl. weiter unten), in welcher die Adsorption gemessen werden

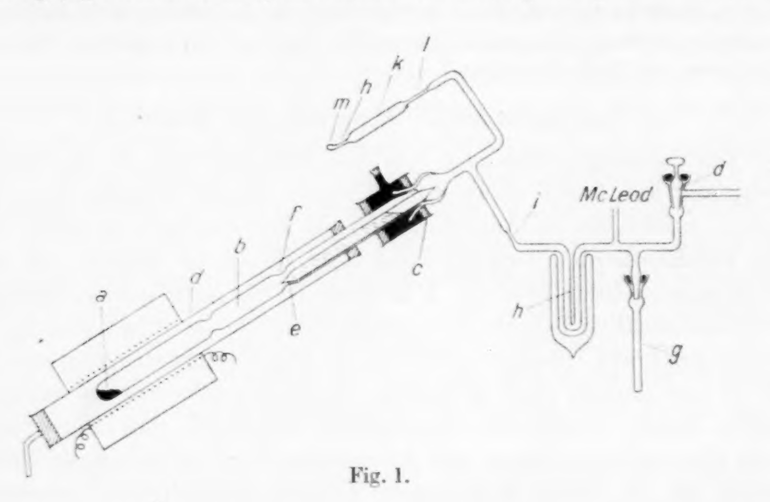


Fig. 1.

soll, befindet sich in einer zugeschmolzenen Ampulle *e* im oberen Teil der Quarzröhre oberhalb einer verengten Stelle *f*. Wenn die Kohle vor dem Versuch mit einem Gas in Berührung kommen soll, so wird derselbe aus einer passenden festen Verbindung entwickelt, welche sich in der Röhre *g* befindet und beim Auspumpen vorsichtig vorgewärmt wird, um fremde Gase daraus zu entfernen. Der Apparat enthält eine Abzweigröhre *h*, welche mit flüssiger Luft abgekühlt werden kann.

Bei Ausführung des Adsorptionsversuchs wird der Apparat an der Stelle *i* abgeschmolzen, dann die verengte Stelle *f* erhitzt, dabei zerspringt die Ampulle und die Lösung gelangt zu der Kohle. Nach einem stundenlangen Schütteln wird die Lösung in die Ampulle *k* hinübergebracht und an der Stelle *l* abgeschmolzen. Die Ampulle *k*

wird nun kräftig zentrifugiert, so dass die suspendiert bleibende Kohle in ein kleines Glaskügelchen *m* sich sammelt, welches nachher an der Stelle *n* abgeschmolzen wird. Nach Öffnen der Ampulle *k* wird der p_H-Wert der Lösung nach MICHAELIS[1]) bzw die adsorbierte Menge durch Titration bestimmt. Zum Vergleich dient die Lösung aus der Ampulle *b* (vgl. Fig. 2).

Die gasfreie Lösung von KCl wird folgenderweise bereitet. Ein kleines Volumen der KCl-Lösung vom bestimmten Salzgehalt wird in eine doppelte, zuerst vom Apparat getrennte Röhre (*a* und *b* der Fig. 2) gebracht, deren Teil *a* der Ampulle *e* der Fig. 1 entspricht,

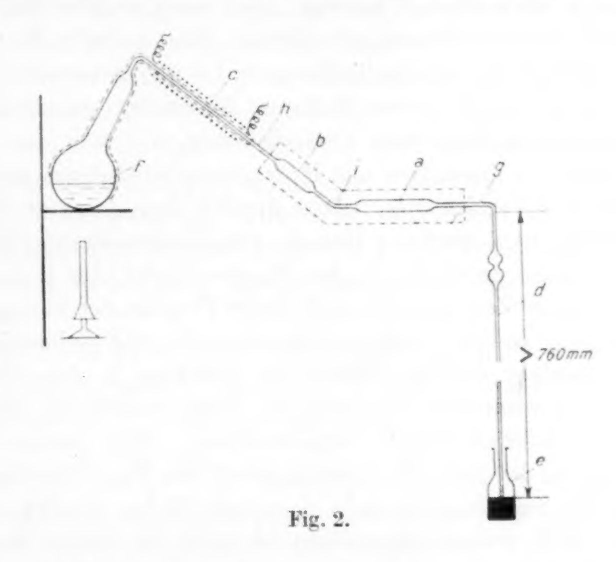


Fig. 2.

bzw. der Teil *b* zur Kontrollbestimmung dient. Die Menge und die Konzentration der KCl-Lösung ist in solcher Weise berechnet, dass beim Verdünnen bis 13 cm³ eine etwa $^1/_{50}$ norm. Konzentration entsteht. Durch vorsichtiges Erwärmen der Röhren *a* und *b* wird die Lösung bis zum Trocknen abgedampft, so dass das feste KCl an den Wänden sich ablagert. Die Röhren *a* und *b* werden dann in die Mitte des Apparats (Fig. 2) eingeschmolzen und mit einem Asbestmantel umgeben, welcher das Erwärmen der Röhren bis 250° bis 300° gestattet. In dem Kolben *f*, welcher ebenfalls mit Asbestüberzug ver-

1) SCHILOW und TSCHUTOW, loc. cit.

sehen ist, wird Wasserdampf erzeugt, derselbe strömt durch eine elektrisch geheizte Röhre *c* und gelangt im überhitzten Zustand in die Röhren *a* und *b*. Nachher strömt der Wasserdampf durch eine 850 mm lange senkrecht stehende Röhre *d*, welche in einen Quecksilbernapf *e* taucht. Man leitet 1 Stunde lang den überhitzten Dampf durch den Apparat, dann entfernt man den Brenner, wobei das Quecksilber in der Röhre *d* zu steigen beginnt. In diesem Moment wird an der Stelle *g* abgeschmolzen, der Asbestmantel von den Röhren *a* und *b* entfernt und dieselben in ein kaltes Bad getaucht, um das Wasser darin sich kondensieren zu lassen. Wenn die kondensierte Wassermenge etwa 13 cm^3 beträgt, wird auch an der Stelle *h* abgeschmolzen und die Röhren geschüttelt. Man verteilt die gebildete Lösung zwischen den beiden Teilen *a* und *b* im Verhältnis von etwa 10:3 und schmilzt die beiden Teile an der Stelle *i* voneinander ab. Die Ampulle *a* ist dann zum Versuch fertig.

Im Falle von Versuchen mit HCl-Lösung wird etwas anders verfahren. In eine Vorrichtung, welche ähnlich dem Apparat der Fig. 2 konstruiert ist, wird statt der Röhren *a* und *b* eine Reihe von kleinen Glaskugeln eingeschmolzen. In der Flasche *f* wird eine konzentrierte Salzsäure längere Zeit gekocht und einige Tropfen der konzentrierten Lösung nachher in den Glaskugeln kondensiert und gleichmässig verteilt (der ungefähr richtige Gehalt der Salzsäure in den Glaskugeln wird vorher experimentell ausprobiert). Dann werden die Glaskugeln wie oben beschrieben einzeln abgeschmolzen. Eine davon wird bei der Anfertigung der Ampulle *b* des Apparats der Fig. 2 hineingebracht und dann die Salzsäurelösung in derselben Weise bereitet, wie diejenige von KCl, indem im nötigen Moment die kleine Kugel mit konzentrierter Salzsäure im Innern der Ampulle *b* zertrümmert wird. Die Glassplitter bleiben dabei in der Kontrollampulle *b*.

II. Experimentelles.

1. p_H-Bestimmungen nach der Adsorption aus KCl-Lösung an gasfreier Kohle. Es wurde bei diesen Versuchen die Lösung aus der Ampulle *k* der Fig. 1 (siehe die Zahlen der Spalte A der Tabelle 1), sowie auch zum Vergleich die in der Röhre *a* der Fig. 1 in Berührung mit Kohle und Luft zurückbleibende Lösung (Zahlen der Spalte B der Tabelle 1) untersucht. Die p_H-Messungen wurden je 10 Minuten während 1 Stunde ausgeführt, in der Tabelle 1 sind die Anfangs- bzw. die Endwerte angegeben.

Tabelle 1.

	A	B
1.	6·8—6·8	7·2—9·4
2.[1]	6·7—6·9	7·4—9·4·

In den Versuchen A bleibt der p_H-Wert im Bereich der Fehlergrenzen konstant und entspricht dem Wert des angewandten Wassers. Es findet daher keine hydrolytische Adsorption statt und wird keine Kohlensäure gefunden. Diese Versuche dienen auch zur Kontrolle unserer Methode, die Adsorption an Kohle in voller Abwesenheit von Sauerstoff bzw. Kohlensäure auszuführen.

Der kleine Betrag des anfänglichen Sprunges der p_H-Werte in den Versuchen B (vgl. dagegen den Versuch 1 der Tabelle 3) spricht allein schon über die Bildung der Kohlensäure, welche den p_H-Wert erniedrigt; beim Ausblasen derselben durch den Wasserstoffstrom während der Ausführung der Messung wird der p_H-Wert erhöht.

2. p_H-Bestimmungen nach der Adsorption aus der *KCl*-Lösung durch gasfreie Kohle in Gegenwart von Kohlensäure. Kohlensäure wird in der Röhre *g* (Fig. 1) aus vorsichtig beim Evakuieren vorgewärmten $MgCO_3$ bis zum Druck von 2 bis 5 mm entwickelt.

In der Tabelle 2 sind die Änderungen von p_H-Werten im Laufe von 1 Stunde angegeben. Dieselben Versuchsergebnisse sind auf der Fig. 3 als Kurven 1, 2 und 3 aufgetragen.

Tabelle 2.

1.	5·8—7·9	Die p_H Messungen werden sofort nach der kurz dauernden Adsorption ausgeführt.
2.	6·5—8·3	Dasselbe, aber die Kohle während der Adsorption wird mit $CO_2 + C_2H_5OH$ abgekühlt.
3.	7·6—8·9	Die Kohle bleibt 13 Stunden lang in Berührung mit Kohlensäure.

Aus den Versuchen der Tabelle 2 geht es deutlich hervor, dass Kohlensäure durch die gasfreie Kohle adsorbiert wird, um nachher durch Austausch die hydrolytische Adsorption von *KCl* hervorzurufen und durch Änderung der p_H-Werte während der Ausführung der Messung sich in der Lösung geltend zu machen.

[1]) In diesem Versuche wurde der Apparat zur Kontrolle vor der p_H-Messung 12 Tage an Stelle *i* zugeschmolzen aufbewahrt.

3 Dieselben Versuche, wie Nr. 2, mit reinem Sauerstoff ausgeführt. Der Sauerstoff wird aus HgO in der Röhre g entwickelt, welche während des Auspumpens vorsichtig erwärmt wird, um fremde Gase zu entfernen.

Die Änderungen der p_H-Werte der KCl-Lösung nach den Versuchen sind in der Tabelle 3 bzw. auf der Fig. 3 angegeben (die Kurven 4 bzw. 5 entsprechen den Versuchen 2 bzw. 3).

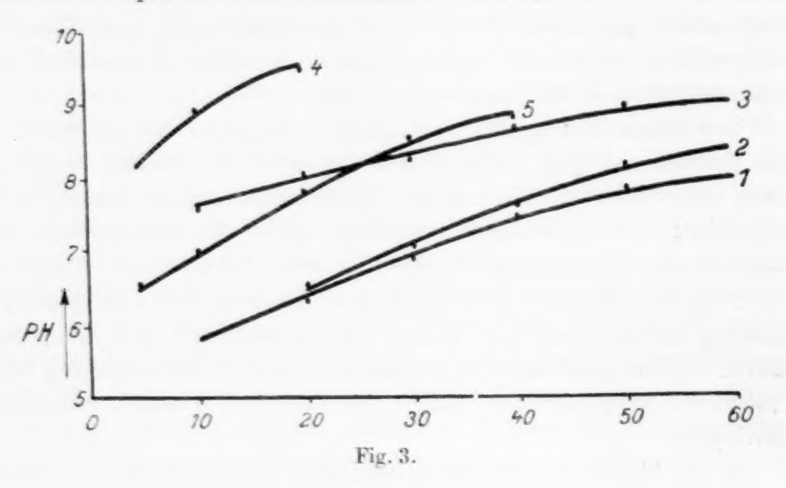


Fig. 3.

Tabelle 3.

1.	O_2-Druck etwa 2 mm	10·5—10·5
2.	O_2-Druck etwa 200 mm	8·2— 9·5
3.	O_2-Druck etwa 300 mm	6·5— 8·8.

Im Versuch 1 der Tabelle 3 bleibt der p_H-Wert konstant und der erste Sprung dieses Wertes ist sehr bedeutend. Bei grösseren Sauerstoffdrucken wird der anfängliche Sprung kleiner und die Änderungen der p_H-Werte mit der Zeit während der Messung treten deutlich zum Vorschein. Die Resultate der Versuche 2 und 3 sind denjenigen mit Kohlensäure (vgl. die Versuche 2 und 3 der Tabelle 2) analog. Die Versuche mit O_2 und mit CO_2 sind jedoch insofern voneinander verschieden, dass in allen Versuchen mit CO_2 (Tabelle 2), dessen Gesamtkonzentration die gleiche ist und die Höhe der hydrolytischen (Austausch-) Adsorption (durch den ersten Sprung des p_H-Wertes bestimmt) durch die erfolgte primäre Adsorption der Kohlensäure bedingt wird, je mehr davon an der Kohle zuerst adsorbiert wird, desto grösser wird die darauffolgende Austauschadsorption und auch desto

höher der p_H-Wert der Lösung. Dagegen in den Versuchen mit Sauerstoff wird Kohlensäure lediglich im Verhältnis zu der Konzentration des Sauerstoffs, das ist durch einen Oxydationsprozess an Kohle selbst erzeugt und dabei kann man als erstes Stadium dieses Prozesses die Reaktion:

$$O + H_2O = 2\,OH' + 2\,\oplus$$

annehmen, welche zur Bildung der primären Adsorptionsschicht von OH'-Ionen führt. Nachher tritt die weitere Reaktion ein, nämlich:

$$C + OH' + O_2 = HCO'_3$$

(vgl. weiter unten), welche den hohen hydrolytischen Effekt der ersten Reaktion mehr oder weniger maskiert, allerdings wenn nicht die Messungen durch Titrationen beim Kochen[1]) ausgeführt werden, wodurch die Kohlensäure sich der Beobachtung entziehen soll. Der Versuch 1 der Tabelle 3 entspricht offenbar einer sehr kleinen Menge der gebildeten Kohlensäure wobei in diesem Falle die primäre Adsorptionsschicht wesentlich aus OH'-Ionen besteht, welche durch Austausch die hohe hydrolytische Adsorption hervorrufen.

Die Annahme von mindestens zwei Stadien der Sauerstoffadsorption an Kohle, sowie auch unser Versuch mit kleinem Sauerstoffdruck (Versuch.1 der Tabelle 3) stimmen mit den Angaben von Garner und Mc Kie[2]) über den ausserordentlich hohen Wert der Adsorptionswärme bei sehr kleinen Sauerstoffmengen. Die Frage, ob dabei intermediäre niedere Kohlenoxyde entstehen, ändert unser Schema nicht im wesentlichen.

4. Titrationsversuche von KCl- bzw. HCl-Lösungen nach der Adsorption an gasfreier Kohle. In der Tabelle 4 sind die Chlorionenkonzentrationen in Milliäquivalenten pro Liter angegeben.

Aus den Versuchsergebnissen der Tabelle 4 kann man deutlich ersehen, dass keine merkliche Adsorption von KCl konstatiert werden kann oder übersteigt dieselbe allerdings nicht die Fehlergrenzen. Die Salzsäure wird dagegen nach unseren Versuchen in bedeutendem Betrage adsorbiert. Wir haben diese Adsorption auch durch H-Ionentitrationen kontrolliert und übereinstimmende Zahlen erhalten.

Die Resultate der Tabelle 4, KCl bzw. HCl betreffend, können eventuell als gegenseitig widersprechend angesehen werden, weil aus

[1]) Vgl. Frumkin, loc. cit. [2]) Garner und Mc Kie, J. Chem. Soc. London 131, 2451. 1927. 133, 2870. 1928. Vgl. auch Taylor und Neville, J. Amer. Chem. Soc. 43, 2055. 1921.

Tabelle 4.

C_0	C	Adsorbiert in Prozent
	KCl	
23·35	23·35	0
27·20	27·40	− 0·7
35·00	35·00	0
	(*HCl*[1])	
5·70	4·65	17[2]
9·82	8·98	8·7[3]

einer *KCl*-Lösung unter Mitwirkung von Wasser auch *HCl* adsorbiert werden kann, aber die Verhältnisse sind für die beiden Lösungen wesentlich verschieden, besonders wenn wir die gasfreie Kohle als auch ladungsfrei betrachten. Bei einer *KCl*-Lösung soll die *HCl*-Adsorption eine Verschiebung des Hydrolysengleichgewichts ($KCl + H_2O = KOH + HCl$) hervorrufen, dagegen bei der Adsorption von *HCl* aus einer *HCl*-Lösung nur die Konzentration des gelösten Stoffes geändert wird. Wenn man die adsorbierende Kohle mit einer Elektrode vergleichen will, so kann man im Falle der primär adsorbierten *HCl* bzw. auch H_2CO_3 über eine unangreifbare Elektrode sprechen, in den Versuchen mit Sauerstoff liegt vielmehr eine Analogie mit einer angreifbaren Elektrode vor.

III. Besprechung der Ergebnisse.

In unserer früheren Arbeit[4]) haben wir uns der Meinung angeschlossen, dass die Oberflächenladung von festen Stoffen bzw. Kolloidteilchen, welche elektrokinetisch zum Vorschein kommt, durch eine Schicht von adsorbierten Ionen bedingt wäre[5]). Die Natur des Vorgangs, welcher die Entstehung dieser primären Schicht hervorruft, wurde von uns nicht näher diskutiert, wir haben dagegen experimentell

[1]) Da unsere Versuche mit *HCl* mit den Angaben von KOLTHOFF (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 556. 1927), nicht aber mit denjenigen von FRUMKIN (loc. cit.) übereinstimmen, so werden diese Versuche mit Vorbehalt angeführt und werden von uns sorgfältig kontrolliert. [2]) Die Kohle blieb 2 Stunden in Berührung mit der *HCl*-Lösung. [3]) Sofort nach der Adsorption untersucht. [4]) Loc. cit. Vgl. auch SCHILOW und ORLOWA, Z. physikal. Chem. **134**, 345. 1928, und besonders die Abhandlung derselben Autoren in den Ber. d. Wiss.-Chem. Forsch.-Inst. 1925 (russisch). [5]) Vgl. darüber KRUYT, Kolloid-Ztschr. **22**, 81. 1918.

zu zeigen versucht, dass in sehr verdünnten Lösungen die ersten Stadien der Bildung der primären Ionenschicht verfolgt werden können, indem die Oberfläche, welche elektrokinetisch eine negative Ladung aufweist, weitere Anionen zu adsorbieren fähig ist und erst nachträglich kommt die Adsorption von Kationen hinzu. Im speziellen Falle der Kohle wurde die Rolle der primär adsorbierten OH'-Ionen bzw. besonders der HCO_3'-Ionen und deren Bedeutung für die „hydrolytische" Adsorption hervorgehoben, welche als ein Austausch der Anionen der Lösung mit der primären Anionenschicht an der Kohleoberfläche, sowie auch eine nachträgliche Auswahladsorption der Wasserstoffionen des Wassers aus der Salzlösung formuliert wurde. Dadurch wird die leitende Rolle der Anionen für das elektrokinetische und chemische Verhalten der negativ geladenen Oberflächen plausibel erklärt. Auch das Festhalten der Säure an der Kohleoberfläche findet eine ungezwungene Erklärung. Dieses Schema steht in keinem Widerspruch mit den neuen Ergebnissen, sowohl der unsrigen, wie auch derjenigen von H. Frumkin und seiner Mitarbeiter. Diese Versuche bestätigen nämlich, dass die elektrokinetisch bestimmbare Ladung der Kohle, welche sich stets negativ in Berührung mit Sauerstoff aufladet, durch eine primäre Anionenschicht bedingt wird.

Im Falle der Kohle fragt sich nun, ob diese Schicht durch OH'-Ionen oder HCO_3'-Ionen gebildet wäre. H. Frumkin betrachtet die Adsorbenten als Elektroden. Bekanntlich werden die Eigenschaften der Elektroden nicht durch den Stoff selbst, sondern durch den Vorgang, welcher sich an der Grenzfläche abspielt, bedingt. Jeder Elektrodenprozess muss mit Bildung oder Verschwinden der Ionen verlaufen, und in diesem Sinne sind wir berechtigt, jede Reaktion, welche an einer Phasengrenze sich vollzieht und mit Änderung des Ionenzustands verknüpft ist, als einen Elektrodenprozess zu bezeichnen. Es besteht aber in jedem einzelnen Falle die Frage über den Chemismus dieses Prozesses. Im Falle Kohle + Sauerstoff kommen in erster Linie folgende zwei Reaktionen in Betracht:

$$1.\ O + H_2O = 2OH' + 2\oplus$$
$$2.\ C + O_2 + OH' = HCO_3'.$$

Wenn diese Reaktionen unter intermediärer Bildung von C_xO, wie es v. Naray Czabo[1]) und andere Autoren annehmen, verlaufen, so wird dadurch das Schema prinzipiell nicht geändert und läuft dem

[1]) v. Naray Czabo, Z. Elektrochem. **30**, 508. 1924.

Wesen nach auf die beiden möglichen Endresultate hinaus. Im ersten Falle wäre die Kohle mit einer unangreifbaren, im zweiten dagegen mit einer angreifbaren Elektrode zu vergleichen. Unsere Versuche sprechen unzweideutig für die zweite Möglichkeit, wenn Kohle mit Sauerstoff in Berührung kommt und wenn das Ausbleiben einer Oxydationsreaktion überhaupt höchst unwahrscheinlich wäre.

Dagegen wenn in Abwesenheit von Sauerstoff Stoffe von saurer Natur an gasfreier Kohle adsorbiert werden, so verhält sich wahrscheinlich die Kohle als eine unangreifbare Elektrode, wobei aus adsorbierten Molekülen H-Ionen abdissoziieren und an der Kohle eine Anionenschicht adsorbiert bleibt. Ein solcher Verlauf des Adsorptionsprozesses kann für unsere Versuche mit H_2CO_3 wahrscheinlich auch mit HCl angenommen werden.

Stark dissoziierte neutrale Stoffe, wie Alkalisalze, sowie auch die Alkalien, werden von der gasfreien Kohle gar nicht adsorbiert, vermutlich wird aus diesen Lösungen das Wasser allein adsorbiert.

Über weitere Versuche, welche wir mit Stickstoff und Wasserstoff angestellt haben, werden wir später berichten.

IV. Zusammenfassung.

Es wurde die Adsorption an gasfreier Kohle studiert. Bei der Adsorption von Sauerstoff wird dabei mit Ausnahme des Versuchs mit sehr kleinem Sauerstoffdruck Kohlensäure gebildet. Kohlensäure, und nach unserem Versuch auch Chlorwasserstoff, werden von gasfreier Kohle adsorbiert, dagegen nicht das Kaliumchlorid. Bei der primären Adsorption an Kohle wird eine Anionenschicht gebildet, welche nachher durch Austausch die hydrolytische Adsorption bedingt.

Moskau, Laboratorium d. anorgan. Chemie d. Techn. Hochschule.
Juni 1929.

Über eine zweckmässige Ausgestaltung der Mitführungsmethode zur Messung von Dampfspannungen bei höheren Temperaturen.

Von

Karl Jellinek und Gustav Adolf Rosner.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 26. 6. 29.)

Neuer Apparat zur Messung der Dampfspannung nach der Mitführungsmethode.

Gesättigte Dampfspannungen werden vielfach so gemessen, dass man statisch die über einer kondensierten flüssigen oder festen Phase bei gegebener Temperatur T sich einstellenden Drucke p misst, oder dass man dynamisch die zu einem gegebenen äusseren Druck p gehörige Siedetemperatur T der kondensierten Phase feststellt. Eine sehr zweckmässige Methode, die sich apparativ meist mit viel einfacheren Mitteln durchführen lässt, ist die Mitführungsmethode, bei

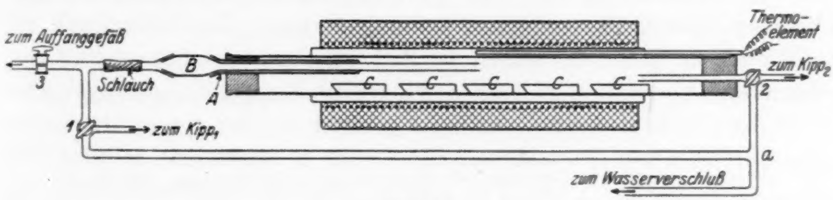


Fig. 1.

welcher man eine bekannte Menge eines indifferenten Gases bei der Temperatur T über die kondensierte Phase leitet und die mitgeführte Dampfmenge bestimmt.

Handelt es sich z. B. um die Messung von Dampfspannungen von Metallegierungen oder Salzschmelzen, so kann man z. B. die folgende Apparatur verwenden. Ein mit Nickelchromwiderstandsdraht gleichmässig umwickeltes, in gebrannter Magnesia eingebettetes Heizrohr aus Pythagorasmasse (Fig. 1) von 60 cm Länge und 3·5 cm lichter Weite enthält ein Porzellanrohr mit der in mehreren Schiffchen c ausgebreiteten Legierung oder Salzschmelze. In das Porzellanrohr ist durch einen durchbohrten Gummistopfen ein kurzes Quarzrohr A eingeführt, durch das ein engeres Quarzrohr B bis zur Mitte des Ofens

in die Zone konstanter Temperatur hineingeschoben werden kann[1]). Das Rohr B dient zur Kondensation der Dämpfe und soll daher das Kondensationsrohr heissen. Der luftdichte Abschluss zwischen Rohr A und B wird ausserhalb des Ofens durch einen eingefetteten Quarzschliff erreicht. Auf einem zweiten Schliff des Quarzrohres B sitzt noch ein kurzes Quarzstück zur Verbindung von B mit Schlauchteilen des Apparats.

Mit der bisher geschilderten Apparatur sind in der in Fig. 1 skizzierten Weise zwei Dreiwegehähne 1 und 2 verbunden, ein Hahn 3 führt zum Auffanggefäss des indifferenten Gases (z. B. H_2 oder N_2 im Messkolben über Wasser). An die Hähne 1 und 2 sind noch zwei Erzeuger des indifferenten Gases (z. B. Kippsche Apparate) angeschlossen, das Rohr a führt über einen Wasserverschluss zur äusseren Atmosphäre (Rohr, das 10 cm unter Wasser taucht).

Beim Anheizen sind die Schiffchen c z. B. mit Metallegierung oder Salzschmelzen beschickt, der ganze Apparat mit indifferentem Gas erfüllt, das Kondensationsrohr B jedoch noch nicht eingeführt, vielmehr der Schliff des Rohres A mit einem Gummistopfen verschlossen.

Die Verbindung des Ofens nach Kipp 2 ist durch Hahn 2 unterbrochen, ebenso die von Kipp 1 durch Hahn 1. Der Überdruck des indifferenten Gases, der durch das Anheizen entsteht, entweicht durch den Wasserverschluss. Nach Einstellung des Temperaturgleichgewichts wird der provisorische Stopfen bei A gelüftet und das von indifferentem Gas durchströmte Quarzkondensationsrohr B eingeführt. Hierbei sind die Dreiwegehähne 1 und 2 so gestellt, dass das indifferente Gas aus dem Kipp 1 durch B strömt, dann über 2 sich nach a bewegt und über den Wasserverschluss den Apparat verlässt. Es wird so vermieden, dass vor Beginn des eigentlichen Versuchs, d. h. bevor das Rohr B die Ofentemperatur erreicht, sich irgend etwas in dem Rohr B kondensiert (Ausströmen des indifferenten Gases aus B in der Mitte des Ofens). Soll nun der eigentliche Versuch beginnen, so wird durch Umstellung von Hahn 1 bzw. Öffnung von Hahn 3 erreicht, dass jetzt der Strom des indifferenten Gases von Kipp 1 über Hahn 1 und a, Hahn 2 nach B und über Hahn 3 nach dem Auffanggefäss geht (Einströmen des Gases in B in der Mitte des Ofens). Da der Überdruck im Apparat nur ganz klein ist, geht der indifferente Gasstrom gleich nach Öffnung

[1]) Statt Quarz kann bis etwa 700° C auch schwer schmelzbares Glas Verwendung finden.

von Hahn 3 sehr regelmässig. Das Kondensat z. B. der Metallegierung sammelt sich nun in Rohr B an. Will man den Versuch unterbrechen bzw. für einen zweiten sich sofort anschliessenden Versuch ein neues Kondensationsrohr einsetzen, so verfährt man folgendermassen. Man zieht B aus dem Schliff und verdrängt die etwa in den Apparat gelangte Luft durch einen leichten Stoss indifferenten Gases, der aus dem zu diesem Zweck angeschlossenen Kipp 2 bei geeigneter Stellung des Hahns 2 erzeugt wird. Sodann führt man das neue, von indifferentem Gas aus Kipp 1 durchspülte Kondensationsrohr unter gleichzeitigem Abschluss des Kipp 2 mittels Hahn 2 in den Apparat ein[1]).

Für die mit Hilfe eines Thermoelements bestimmte Temperatur T weiss man dann aus der analytischen Bestimmung der Molzahl x jeder Komponente des Kondensats in B, sowie der Molzahl N des hindurchgegangenen indifferenten Gases den Dampfpartialdruck p jeder Komponente der kondensierten Phase. Es verhält sich nämlich der äussere Barometerdruck B zu dem Partialdruck p sowie die gesamten durch das Kondensationsrohr gegangenen Molzahlen $N + x + y + z$ zu x. Hierbei sind y, z die Molzahlen etwaiger weiterer überdestillierter und dann kondensierter Komponenten[2]).

Mit dieser Apparatur wurden die Dampfspannungen einer grossen Zahl von Metallegierungen bei höheren Temperaturen gemessen. Über diese Messungen soll jedoch erst später berichtet werden. Um die Lei-

---

[1]) Würde man etwa daran denken, das mit den Schiffchen beladene Rohr durch einen ausserhalb des Ofens befindlichen Schliff mit einem Kondensationsrohr zu verbinden, das jedoch nicht in das Schiffchenrohr sich hineinerstreckt, sondern es vielmehr nach aussen axial fortsetzt bzw. verlängert, so würden die leicht kondensierbaren Dämpfe sich bereits lange vor Erreichung des Kondensationsrohrs in den kälteren Partien des Schiffchenrohrs niederschlagen. Würde man das verlängernde Kondensationsrohr in der konstant temperierten Zone des Ofens beginnen lassen, so müsste man den Schliff in dieser Zone anbringen, was schwierig ist. Es ist daher die oben beschriebene Konstruktion am einfachsten.

[2]) Sowie die Dampfspannungen nennenswert gross sind und sowie weiter das Kondensat nicht einheitlich ist, sondern aus mehreren Stoffen besteht, ist es notwendig, das Kondensat dem Gesamtgewicht und seiner Zusammensetzung nach zu untersuchen. Sind die Dampfspannungen nur klein und geht nur ein einziger Stoff über, so kann man etwa auch den Gewichtsverlust der Ausgangsphase bestimmen. Bei grösseren Dampfspannungen wird dies jedoch zu ungenau, da die Gewichtsverluste beim Anheizen der Substanz durch Destillation in die kälteren Zonen der Apparatur und bei den sonstigen nötigen vorbereitenden Manipulationen zu gross sind.

stungsfähigkeit des Apparats auch jetzt schon beurteilen zu können, sind in der folgenden Arbeit von Jellinek und Rudat die Messungen der Dampfspannungen einiger Salze mitgeteilt.

Zusammenfassung.

Es wird eine zweckmässige Ausgestaltung der Mitführungsmethode zur Messung von Dampfspannungen bei höheren Temperaturen beschrieben.

Bei der vorliegenden Untersuchung wurden Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der auch an dieser Stelle gedankt sei, verwendet.

Danzig, Analyt. Abt. d. anorgan.-chem. Instituts d. Techn. Hochschule.

Juni 1929.

Über die nach einer modifizierten Mitführungsmethode gemessenen Dampfspannungen von PbJ_2, CuJ, Cu_2Br_2, AgJ und $AgBr$.

Von

Karl Jellinek und August Rudat.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 6. 29.)

Es werden die Dampfspannungskurven für PbJ_2, CuJ, Cu_2Br_2, AgJ und $AgBr$ aufgenommen; es werden die Molekularformeln CuJ und Cu_2Br_2 bewiesen.

Mit der von K. Jellinek und G. A. Rosner[1]) modifizierten Mitführungsmethode wurden die Dampfspannungen einiger Salze gemessen, deren Werte einerseits für andere Zwecke benötigt wurden, andererseits aber auch die Brauchbarkeit der modifizierten Methode zeigen sollten.

PbJ_2.

Das verwendete PbJ_2 war durch Fällen von analysenreinem Bleiazetat mit ebensolchem KJ hergestellt worden. Als indifferentes Gas wurde Stickstoff verwendet, der durch Strömen über erhitztes Cu von Sauerstoff befreit war. Er wurde über Wasser in einem Messkolben aufgefangen und sein Volumen unter Berücksichtigung der Feuchtigkeit auf Normalbedingungen reduziert (Genauigkeit der Volummessung 0·3%). Die Temperatur wurde mit einem $Pt/PtRh$-Thermoelement festgestellt, das mit $NaCl$ (Schmelzpunkt 801°) geeicht war (Genauigkeit 0·3%). (Die Temperatur war bei 700° auf etwa 1°, bei 1200° auf etwa 3° konstant.) Nach Beendigung des Versuchs wurde das Kondensationsrohr aus dem Ofen entfernt, aussen sorgfältig von PbJ_2, das andestilliert war, durch Abreiben mit Stahlwolle gereinigt und das Rohr samt dem innen befindlichen Kondensat gewogen. Dann wurde das PbJ_2 aus dem Rohr mit HCl/H_2O_2 herausgelöst und das getrocknete Rohr wieder gewogen. Aus der Gewichtsdifferenz hat man die mit dem Stickstoff übergegangenen Mole PbJ_2 (Gewicht des Rohres etwa 13 g, Gewicht des PbJ_2 250 bis 1000 mg).

Die Versuchsergebnisse in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit sind aus Tabelle 1 und Fig. 1 ersichtlich.

---

[1]) Siehe die vorausgehende Arbeit.

Tabelle 1. PbJ_2.

$t°$ C	mg kondens. PbJ_2	cm³ norm. PbJ_2	cm³ norm. N_2	$\frac{\text{cm}^3\ (N_2 + PbJ_2)}{\text{min}}$	p_{PbJ_2} in mm Hg	log p in Atm.
650	269	13·08	225	12·5	41·8	
650	273	13·27	225	6·44	42·3	
650	277	13·47	225	3·0	42·9	
				0·0	**43·2**	— 1·25
700	508	24·7	180·0	13·6	91·7	
700	517	25·13	180·0	7·07	93·2	
700	524	25·47	180·0	3·2	94·2	
				0·0	**95·0**	— 0·903
750	936	45·5	138·1	12·2	188·4	
750	629	30·58	90·0	8·6	192·7	
750	657	32·01	90·0	3·2	199·4	
				0·0	**203·2**	— 0·573
800	545	26·5	37·5	12·8	314·7	
800	728	35·4	45·2	7·0	333·8	
800	666	32·4	38·9	3·4	345·6	
				0·0	**357·0**	— 0·328

In Tabelle 1 sind verzeichnet die Temperaturen in Grad Celsius, die Milligramm kondensiertes PbJ_2, welche durch Division durch das Molekulargewicht 467 in Millimole und durch Multiplikation mit 22·4 in Kubikzentimeter unter Normalbedingungen verwandelt werden. Weiter sind angegeben die Kubikzentimeter N_2 unter Normalbedingungen sowie die Strömungsgeschwindigkeit der Gase in Kubikzentimeter durch Minuten. Die Strömungsgeschwindigkeit wird durch Division der normalen Kubikzentimeter N_2 + normalen Kubikzentimeter PbJ_2 durch die Versuchsdauer erhalten. Der Dampfdruck des PbJ_2 in Millimeter Hg folgt dann aus der Formel:

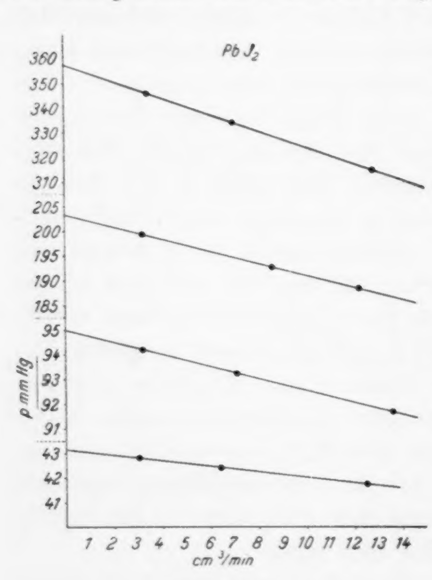


Fig. 1.

$$p = \frac{760 \cdot \text{cm}^3\, PbJ_2}{\text{cm}^3\, PbJ_2 + \text{cm}^3\, N_2}.$$

Da der Barometerdruck von 760 mm höchstens um ± 1% abwich und da die unvermeidlichen Schwankungen der Ofentemperatur auch

etwa eine Unsicherheit von $\pm 1\%$ im Druck p bedingen, reicht es aus, statt des jeweils abgelesenen Barometerstands mit 760 mm zu rechnen. Die Abhängigkeit der mitgeführten PbJ_2-Mengen von der Strömungsgeschwindigkeit zeigt Fig. 1, in welcher die Strömungsgeschwindigkeiten in cm^3/Min. Abszissen und die Drucke PbJ_2 in Millimeter *Hg* Ordinaten sind. Man bekommt wegen des grossen Molekulargewichts eine merkliche, jedoch lineare Abhängigkeit der p-Werte von der Strömungsgeschwindigkeit.

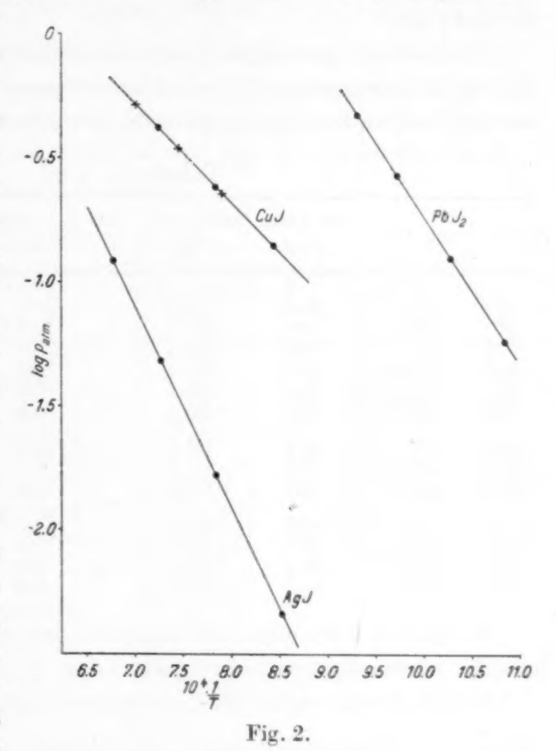


Fig. 2.

Die auf die Strömungsgeschwindigkeit 0 extrapolierten, auf etwa $\pm 1\%$ genauen[1]) Werte der Dampfspannungen in Atmosphären bzw. deren dekadische Logarithmen sind in Fig. 2 in Abhängigkeit von $\frac{1}{T} \cdot 10^4$ aufgetragen. Man bekommt dann eine gerade Linie, was eine konstante äussere Verdampfungswärme bedeutet. Diese ergibt sich[2]) nach der Gleichung:

$$\log p_1 - \log p_2 = -\frac{\lambda}{4{\cdot}571}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

zu 27700 cal pro Mol PbJ_2.

---

[1]) Die Genauigkeit ist in erster Linie von der Konstanz der Ofentemperatur abhängig. Kleine Schwankungen der Temperatur machen in den Dampfspannungen etwa $\pm 1\%$ Fehler aus. Neben den Temperaturschwankungen treten alle anderen Fehler zurück. [2]) Für $PbCl_2$ und $PbBr_2$ haben H. v. Wartenberg und O. Bosse (Z. Elektrochem. **28**, 384. 1922) die Werte 28500 und 28200 cal gefunden.

CuJ.

Das CuJ war durch Fällen von analysenreiner $CuSO_4$-Lösung mit ebensolcher KJ-Lösung hergestellt und stimmte laut Analyse auf die Formel CuJ.

Das aussen gereinigte Kondensationsrohr wurde gewogen, dann das im Kondensationsrohr niedergeschlagene CuJ mit $HNO_3 + HCl$ herausgelöst und das gereinigte und getrocknete Rohr wieder gewogen.

Tabelle 2. CuJ.

t° C	mg CuJ	cm³ norm. CuJ	cm³ norm. N_2	$\frac{\text{cm}^3\, N_2 + \text{cm}^3\, CuJ}{\text{min}}$	p_{CuJ} in mm Hg	log p in Atm.
910	308	36·2	225·4	13·1		
910	311	36·6	225·4	10·5		
910	309	36·3	225·4	7·9		
910	309·5	36·4	225·4	4·0		
910	310	36·5	225·4	2·0		
910	310	36·5	225·4	**0·0**	**105·8**	– 0·856
1000	481	56·5	181·1	10·4		
1000	482·5	56·7	181·4	5·3		
1000	482·5	56·7	181·4	**0·0**	**181**	– 0·623
1100	1108	130·2	184·1	17·4		
1100	555·0	65·3	92·1	5·2		
1100	556·0	65·4	92·1	2·5		
1100	555 0	65·3	92·1	**0·0**	**315·2**	– 0·382

In Tabelle 2 ist eine Abhängigkeit der mitgeführten CuJ-Menge von der Strömungsgeschwindigkeit kaum zu entdecken.

In Fig. 2 sind wieder die Logarithmen der Dampfdrucke in Atmosphären in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ verzeichnet. Man erhält wieder eine gerade Linie.

In Fig. 2 sind auch die von H. v. Wartenberg und O. Bosse[1]) nach der Siedemethode bestimmten Dampfdrucke von 174, 263·3 und 389·5 mm Hg für die Celsiustemperaturen 991°, 1068° und 1154° eingetragen (Kreuze in Fig. 2). Sie stimmen mit unseren Daten sehr gut überein.

Da v. Wartenberg und Bosse die Dampfdrucke direkt statisch bestimmten, wir aber aus den übergeführten Molzahlen CuJ den Dampfdruck in Übereinstimmung berechneten, ist damit der Nachweis erbracht, dass der Dampf des Kupferjodürs nicht aus Cu_2J_2-Molekülen, sondern aus CuJ-Molekülen besteht.

[1]) H. v. Wartenberg und O. Bosse, Z. Elektrochem. 28, 384. 1922.

Die äussere Verdampfungswärme λ ergibt sich für 1 Mol CuJ zu 18300 cal, während v. WARTENBERG und BOSSE (loc. cit.) 19300 cal angeben.

Cu_2Br_2.

Das Cu_2Br_2 war durch Erhitzen von analysenreinem $CuBr_2$ hergestellt worden, das bei etwa 350° C unter Bromabgabe sich in das Bromür verwandelt. Das im Kondensationsrohr niedergeschlagene Cu_2Br_2 wurde mit HNO_3 herausgelöst und aus der Gewichtsdifferenz die mitgeführte Bromürmenge bestimmt.

Tabelle 3. Cu_2Br_2.

t° C	mg Cu_2Br_2	cm³ norm. Cu_2Br_2	cm³ norm. N_2	$\frac{\text{cm}^3 N_2 + \text{cm}^3 Cu_2Br_2}{\text{min}}$	$p_{Cu_2Br_2}$ in mm Hg	log p in Atm.
900	405	31·62	222·7	10	94·5	
900	406	31·65	222·7	4·4	94·55	
				0·0	**94·55**	— 0·906
1000	313	24·43	89·04	12	163·7	
1000	313	24·43	89·04	6	163·7	
				0·0	**163·7**	— 0·667
1100	425,5	33·22	57·73	9·5	277·6	
1100	500	39·04	68·5	5·0	276·0	
				0·0	**276·0**	— 0·440

Eine Abhängigkeit der mitgeführten Cu_2Br_2-Menge von der Strömungsgeschwindigkeit besteht nicht.

In Fig. 3 sind wieder die Logarithmen der Dampfdrucke in Atmosphären in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ verzeichnet. Es sind auch die von v. WARTENBERG und BOSSE beobachteten Werte der Dampfdrucke eingezeichnet (Kreuze), die nahezu mit unseren Werten übereinstimmen. Da die von v. WARTENBERG und BOSSE statisch gemessenen Dampfdrucke des Kupferbromürs mit den von uns aus der Mitführungsmethode

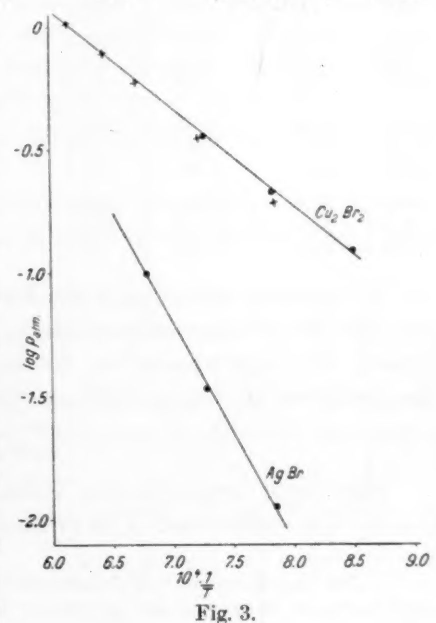


Fig. 3.

unter der Voraussetzung der Molekularformel Cu_2Br_2 errechneten übereinstimmen, so ist für den Dampf die Molekularformel Cu_2Br_2 erwiesen. Während also für den Dampf von Kupferjodür die Formel CuJ gilt, ist die für das Bromür Cu_2Br_2 und die für das Chlorür, wie v. WARTENBERG und BOSSE direkt in der V. MEYER-Birne nachwiesen, Cu_2Cl_2.

Die äussere Verdampfungswärme für 1 Mol Cu_2Br_2 ergibt sich nach unseren Daten zu 18100 cal, während v. WARTENBERG und BOSSE 19075 cal fanden[1]).

AgJ.

Das Jodsilber wurde durch Fällung von analysenreiner $AgNO_3$-Lösung mit ebensolcher KJ-Lösung hergestellt.

Aus dem Kondensationsrohr wurde AgJ mit KCN herausgelöst und aus der Gewichtsdifferenz die mitgeführte AgJ-Menge bestimmt.

Tabelle 4. AgJ.

t° C	mg AgJ	cm³ norm. AgJ	cm³ norm. N_2	$\frac{\text{cm}^3\ N_2 + \text{cm}^3\ AgJ}{\text{min}}$	p in mm Hg	log p in Atm.
900	11·0	1·05	227.1	10·4	3·5	
900	11·0	1·05	227·1	4·4	3.5	
900	11·0	1·05	227·1	**0·0**	**3·5**	– 2·37
1000	39·5	3·77	227·1	11·8	8·66	
1000	39·0	3·73	227·1	5·0	8·64	
1000	39·3	3·75	227·1	**0·0**	**8·65**	– 1·79
1100	122·0	11·65	227·1	10·4	37·1	
1100	122·0	11·65	227·1	3·9	37·1	
1100	122·0	11·65	227·1	**0·0**	**37·1**	– 1·31
1200	335	31·94	227·1	11·4	93·65	
1200	336	31·97	227·1	4·0	93·75	
1200	336	31·97	227·1	**0·0**	**93·75**	– 0·909

In Tabelle 4 sind wieder die Daten gegeben (keine Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit), aus Fig. 2 ist der geradlinige Verlauf der logarithmischen Kurve ersichtlich. Die äussere Verdampfungswärme ergibt sich[2]) zu 38600 cal pro Mol AgJ.

AgBr.

Das $AgBr$ wurde durch Fällung von analysenreiner $AgNO_3$-Lösung mit ebensolcher KBr-Lösung hergestellt.

---

[1]) Für Cu_2Cl_2 fanden v. WARTENBERG und BOSSE λ gleich 19300 cal. [2]) Für $AcCl$ hatten v. WARTENBERG und BOSSE, loc. cit., den Wert 44300 cal gefunden.

Aus dem Kondensationsrohr wurde *AgBr* mit *KCN* herausgelöst und wieder aus der Gewichtsdifferenz die mitgeführte *AgBr*-Menge bestimmt.

Tabelle 5. *AgBr*.

t° C	mg *AgBr*	cm³ norm. *AgBr*	cm³ norm. N_2	$\frac{\text{cm}^3 N_2 + \text{cm}^3 AgBr}{\text{min}}$	p in mm *Hg*	log p in Atm.
1000	22	2·63	228·4	12·15	8·63	
1000	22	2·63	228·4	4·45	8·63	
1000	22	2·63	228·4	**0·0**	**8·63**	— 1·94
1100	67·5	8·04	228·4	11·8	25·85	
1100	68·0	8·11	228·4	5·0	26·06	
1100	68·0	8·11	228·4	**0·0**	**26·06**	— 1·47
1200	214·5	25·6	228·4	12·7	76·6	
1200	214·0	25·5	228·4	4·6	76·3	
1200	214·5	25·6	228·4	**0·0**	**76·6**	— 1·00

Die Daten zeigt Tabelle 5 (keine Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit), aus Fig. 3 ist wieder der geradlinige Verlauf der logarithmischen Kurve ersichtlich. Die äussere Verdampfungswärme ergibt sich zu 40800 cal pro Mol *AgBr*.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Dampfdrucke von PbJ_2 zwischen 650° und 800° C, die von *CuJ* zwischen 900° und 1100° C, die von Cu_2Br_2 zwischen 900° und 1100° C, die von *AgJ* zwischen 900° und 1200° C und die von *AgBr* zwischen 1000° und 1200° C bestimmt.

2. Die molekularen Verdampfungswärmen dieser Salze wurden berechnet.

3. Der Dampf von Kupferjodür zeigt die Molekularformel *CuJ* und nicht Cu_2J_2, der Dampf von Kupferbromür die Molekularformel Cu_2Br_2.

4. Die von Jellinek und Rosner (loc. cit.) modifizierte einfach durchzuführende Mitführungsmethode bewährt sich bei der Messung von Salzdampfspannungen.

Auch für diese Untersuchung standen uns Mittel der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft zur Verfügung, für die auch hier bestens gedankt sei.

Danzig, Analyt. Abt. d. anorgan.-chem. Instituts d. Techn. Hochschule.
Juni 1929.

Zur Kenntnis des anodischen Verhaltens des Aluminiums.

Von

A. Güntherschulze.

(Eingegangen am 27. 6. 29.)

Gegen die Veröffentlichung gleichen Titels der Herren MÜLLER und KONOPICKY wird Stellung genommen. Die Forscher haben die Theorie und zum Teil auch die Versuche des Verfassers unzutreffend wiedergegeben. Gegen ihre eigenen Versuche lässt sich der Einwand erheben, dass sie der Reinigung der Aluminiumoberfläche vor den Versuchen, der Komplikation der Erscheinungen durch die Löslichkeit des Aluminiums und dem grossen Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit nicht die genügende Aufmerksamkeit geschenkt haben. Die von den Forschern angegebene neue Theorie erscheint dem Verfasser unhaltbar.

In einer Veröffentlichung gleichen Titels haben die Herren MÜLLER und KONOPICKY[1]) geglaubt, an Stelle einer von mir ausgebildeten Theorie der elektrolytischen Ventilwirkung eine andere Theorie setzen zu sollen. Ich selbst bin mit meiner Theorie, die das Ergebnis vieljähriger Versuche über die elektrolytische Ventilwirkung ist, durchaus nicht restlos zufrieden und würde mich sehr freuen, wenn es gelänge, die Theorie zu verbessern. Bisher ist es jedoch niemand gelungen, eine andere Theorie aufzustellen, die den gesamten Erscheinungskomplex umfasst. Es ist mehrfach der Versuch gemacht worden, Theorien zu entwickeln, die eine einzige Gruppe der Ventilwirkungserscheinungen erklären. Diese Theorien versagen vollständig, sobald man versucht, sie auf die gesamten Erscheinungen anzuwenden. Gerade in der Fülle der mit der Ventilwirkung verknüpften Erscheinungen liegt die Schwierigkeit jeder Theorie. Zu allen diesen neuen Theorien habe ich seit dem Kriege geschwiegen, zu den Veröffentlichungen der Herren MÜLLER und KONOPICKY muss ich jedoch Stellung nehmen, weil ich die Art und Weise ihres Vorgehens nicht zu billigen vermag.

Ich gebe zunächst möglichst kurz das Wesentliche meiner Theorie: Bei der Formierung einer Ventilanode bildet sich auf ihr eine poröse Hydroxyd- oder Oxydschicht, deren Dicke mit der durch die Anode hindurchgeschickten Elektrizitätsmenge dauernd zunimmt. In dieser festen Schicht lassen sich im wesentlichen zwei verschiedene Zonen unterscheiden. Unmittelbar am Ventilmetall sind ihre Poren von

1) MÜLLER und KONOPICKY, Z. physikal. Chem. (A) **141**, 343. 1929.

einer äusserst dünnen, das Metall vom Elektrolyten vollkommen trennenden Gasschicht erfüllt. Die Dicke dieser Gasschicht beträgt in der Regel weniger als ein Zehntel der Gesamtdicke der Hydroxydschicht. Die übrigen neun Zehntel und mehr der Porenlänge sind vom Elektrolyten erfüllt und bieten dem Strom einen grösseren Widerstand als der freie Elektrolyt. Dieser Zusatzwiderstand ist in der Sperrrichtung belanglos, in der Richtung der Durchlässigkeit macht er sich um so mehr bemerkbar, je dicker die Hydroxydschicht ist. Im übrigen dient die Hydroxydschicht lediglich als Stütze für die Gasschicht, die allein die Fülle der Erscheinungen der Ventilwirkung bedingt. Diese Gasschicht ist bei einer formierten Anode bei ihrer Belastung mit Wechselstrom in beiden Stromrichtungen unverändert vorhanden. In beiden Stromrichtungen finden in ihr typische Gasentladungen statt, d. h. in beiden Stromrichtungen fliesst in ihr ein verschwindend geringer Strom (TOWNSEND- oder Vorentladung), solange nicht eine ganz bestimmte, von der Dicke der Gasschicht abhängige Spannung, die Zündspannung, erreicht ist. Diese Zündspannung ist für beide Stromrichtungen sehr verschieden hoch, weil die beiden Elektroden der Gasschicht sehr verschieden sind. In der Sperrichtung ist der Elektrolyt die Kathode der Gasschicht, in der Flussrichtung das Metall. Wie sehr die Zündspannung von Gasentladungen vom Kathodenmaterial abhängt, ist hinreichend bekannt.

Die Dicke der Hydroxydschicht bestimmt man, indem man die Ventilelektrode sorgfältig spült, trocknet und in Quecksilber taucht. Man erhält dann einen Kondensator, dessen Dielektrikum die zu bestimmende feste Hydroxydschicht ist, so dass man aus der Kapazität des Kondensators auf die Dicke der Schicht schliessen kann. Durch geeignete Formierverfahren lassen sich in Aluminium Hydroxydschichten von 1 mm Dicke und mehr erzeugen. Die Dicke der ausserordentlich viel dünneren wirksamen Gasschicht ermittelt man, indem man die Ventilanode im Elektrolyten bis zu der gewünschten Spannung formiert, und während sie an dieser Formierungsspannung liegt, ihre Kapazität mit Hilfe einer Kapazitätsbrückenmethode bestimmt. Die Dicke der wirksamen Schicht ist eine eindeutige, von der Art, Konzentration, Temperatur des Elektrolyten, Formierungsverfahren usw. unabhängige Funktion der Formierungsspannung und hat mit der Dicke der festen Schicht gar nichts zu tun. Das ist das Wesentlichste meiner Theorie. Wegen zahlreicher Einzelheiten muss ich auf meine Veröffentlichungen verweisen.

Alle Theorien, die darauf beruhen, dass durch die Stromwirkung und Änderung der Ionenverteilung in der einen Richtung ein Zustand der Durchlässigkeit und in der anderen Richtung ein Zustand der Undurchlässigkeit hergestellt wird, sind grundsätzlich verfehlt, weil Oszillographenaufnahmen bei Belastung einer Ventilelektrode mit Wechselstrom zeigen, dass eine Ventilelektrode in der Sperrichtung vom ersten Augenblick an voll undurchlässig und in der Richtung der Durchlässigkeit nach Erreichen der Zündspannung sofort voll durchlässig ist, und zwar nicht nur bei 50 Perioden, sondern bei beliebig hohen Frequenzen[1]).

Hinsichtlich der Prüfung der Theorie habe ich wiederholt darauf hingewiesen, dass bei Aluminium alle Übergänge zwischen vollkommener Löslichkeit der Anode und fast vollkommener Unlöslichkeit zu finden sind. Eine solche Reihe von Elektrolyten abnehmender anodischer Aluminiumlöslichkeit ist beispielsweise: $NaCl$, $NaCH_3COO$, $NaHCO_3$, NaH_2PO_4, $Na_2B_4O_7$. Nun nimmt die Löslichkeit sehr schnell mit der Temperatur zu. Die Temperaturen der Ventilanode werden aber durch die Formierung stark in die Höhe getrieben, und zwar ist diese Temperaturerhöhung sehr viel grösser als man annimmt, weil die Anode durch die Deckschicht gut wärmeisoliert ist. Die Löslichkeit stört aber die Ventilwirkung. Sie vergrössert den Formierungsstrom, verringert den Widerstand der wirksamen Schicht, fälscht die Kapazitätsmessungen und verschleiert die Zündspannungen, kurzum, sie führt zu einem Rattenkönig von Komplikationen, der eine saubere Trennung der Parameter unmöglich macht. Deshalb habe ich immer wieder empfohlen, die Ventilwirkung nicht am Aluminium, sondern am Tantal zu versuchen, oder, wenn doch Aluminium benutzt werden soll, wenigstens diejenigen Elektrolyte zu nehmen, in denen es nahezu unlöslich ist, und unter allen Umständen für möglichst niedrige Temperaturen des Elektrolyten und scharfe Kühlung des Aluminiums zu sorgen.

Ferner habe ich immer wieder darauf hingewiesen, wie wichtig äusserste Reinheit sowohl des Elektrolyten als auch besonders der Oberfläche des Aluminiums ist. Wird gegen ein zu formierendes Aluminiumstück vor der Formierung leicht mit einem Eisenstück geklopft, so ruft das bereits eine deutliche Störung der Formierung hervor. Die dabei auf die Aluminiumoberfläche gelangenden Eisenspuren ver-

[1]) Siehe Güntherschulze und Lindemann, Physikal. Ztschr. **15**, 254. 1914, sowie Güntherschulze und E. Alberti, Physikal. Ztschr. **23**, 188. 1922.

hindern an der Stelle, wo sie sich befinden, die Formierung und es dauert ziemlich lange, bis sie verschwinden, da sie gerade in den Elektrolyten, in denen die Ventilwirkung des Aluminiums ausgeprägt ist, passiv werden. Da nun Aluminiumoberflächen vom Zieh- und Walzprozess her stets mit Eisenflittern bedeckt sind, ergeben sich die grössten Unregelmässigkeiten bei den Versuchen, wenn es versäumt wird, die Eisenreste vorher vollständig zu beseitigen.

Nun zu der Veröffentlichung der Herren Müller und Konopicky. Da fällt zunächst auf, dass sie meine Untersuchungen über die elektrolytische Ventilwirkung nur bis zum Weltkrieg (unvollständig) zitieren. Die seit dem Weltkrieg von mir veröffentlichten, im ganzen acht Arbeiten[1]), scheinen ihnen sämtlich entgangen zu sein.

Noch mehr fällt aber auf, dass die Herren Müller und Konopicky von meiner Theorie auf S. 343 schreiben: „Nach dieser Theorie wird durch eine Sauerstoffschicht ein Dielektrikum an der Anode gebildet, welches in der primär entstandenen Aluminium-Hydroxydschicht eingelagert ist und den Durchgang des Stromes in anodischer Richtung sperrt. Die Durchlässigkeit in kathodischer Richtung wird dadurch erklärt, dass bei kathodischer Beladung der Sauerstoff sofort verbraucht wird und dadurch die Sperrwirkung aufhört."

Also gerade das, was ich von vornherein als völlig verfehlt hingestellt habe, wird mir als meine Theorie untergeschoben! Ebenso falsch ist der nächste Absatz, in welchem die Dicke der Hydroxydschicht und die Dicke der wirksamen Schicht durcheinander geworfen sind und mir ebenfalls das Gegenteil von dem unterstellt wird, was ich veröffentlicht habe. Im dritten Absatz steht: „Einen wesentlichen Fortschritt bringt die Arbeit von Meserve . . ." Diese Arbeit bringt durchaus keinen Fortschritt, sondern ist die typische Arbeit eines Forschers, der nach einer einzelnen Untersuchung im Gebiet der elektrolytischen Ventilwirkung sogleich eine neue Theorie bringt. Das gleiche gilt von den Versuchen von Fitch. Dazu ist aber gerade dieses Problem der elektrolytischen Ventilwirkung wirklich viel zu kompliziert.

Auf S. 345 steht: „Die Kapazität wurde bisher nur von Güntherschulze an herausgenommenen und getrockneten Elektroden unter-

[1]) A. Güntherschulze, Ann. Physik **65**, 223. 1921. Z. Physik **6**, 229, 237. 1921. **9**, 197. 1922. Z. Elektrochem. **28**, 126. 1922. Z. Physik **9**, 225, 246. 1922. Physikal. Ztschr. **23**, 188. 1922 (mit E. Alberti).

sucht, was über das Verhalten während des Stromdurchganges bei der Veränderlichkeit derartiger Deckschichten nur sehr angenähert Auskunft geben kann." Ferner S. 354: „Wie in der Einleitung betont, liegen bisher keine Messungen vor, welche gleichzeitig den Widerstand und die Kapazität der arbeitenden Aluminiumelektrode bestimmen."

Diese beiden Stellen beweisen leider, dass die Verfasser meine Arbeiten nicht gründlich gelesen haben; denn gerade die Messung der Kapazität und des Widerstands der im Elektrolyten befindlichen, an der Formierungsspannung liegenden Aluminiumanode bildet den Kernpunkt einer ganzen Anzahl meiner Veröffentlichungen[1]).

Also ein wesentlicher Teil meiner Veröffentlichungen wird nicht angeführt, statt meiner Theorie wird mir ein von mir stets bekämpfter Unsinn untergeschoben und an Stelle der Wiedergabe der Kapazitätsmessungen, die einen der wesentlichsten Punkte meiner Untersuchungen bilden, wird behauptet, dass solche Kapazitätsmessungen überhaupt noch nicht ausgeführt seien.

Nun zu ihren Versuchen.

Da vermisst man zunächst die so dringend nötige Angabe über Reinigung der Aluminiumoberfläche, Gestalt der Aluminiumelektrode, ihre Kühlung, die Temperatur des Elektrolyten, seine Reinheit und den Schutz der Durchtrittsstelle des Aluminiums durch die Elektrolytoberfläche. Statt dessen findet sich nach Mitteilung zahlreicher Versuchsergebnisse mit $NaHCO_3$ auf S. 357 die vielsagende Bemerkung: „Bei den Versuchen in Natriumbicarbonat kommt es öfter vor, dass während des Stromabfalles die Schicht durch unkontrollierbare Einflüsse zeitweise zerstört wurde."

Gegen die Versuche des Abschnitts 1: „Über das Zeitgesetz des Stromabfalls an der Alumniumanode" und 2: „Die Natur der an einer Aluminiumanode entwickelten Gase" lässt sich der Einwand der eingangs erwähnten temperaturabhängigen, undefinierten Vermischung von Löslichkeitserscheinungen und Ventilwirkungserscheinungen erheben. Tabelle 3 auf S. 353 ist typisch dafür. Der einzige Elektrolyt,

[1]) Ich führe als Beispiel an: Ann. Physik **21**, 950. 1906 (Kapazitätsmessung nach der Methode des rotierenden Unterbrechers). Ann. Physik **22**, 547. 1907 (Methode der Wheatstoneschen Kapazitätsbrücke). Ferner für Tantal: Ann. Physik **23**, 240. 1917. Für *Mg*, *Sb*, *Bi*: Ann. Physik **24**, 51. 1907. Für *Nb*: Ann. Physik **25**, 775. 1908. Für *Zn* und *Cd*: Ann. Physik **26**, 372. 1908. Ferner wieder für Aluminium: Z. Elektrochem. **14**, 336. 1908. **18**, 23. 1912, wo beide Kapazitätsmessbrücken noch einmal ausführlich beschrieben sind. Endlich Ann. Physik **28**, 800. 1909.

in welchem die Löslichkeit nicht stört, hat die Wasserstoffentwicklung Null. Bei den übrigen Elektrolyten hätten die Autoren beliebige andere Zahlenwerte erhalten können, wenn sie die in der Tabelle nicht angegebene Temperatur des Elektrolyten und der Aluminiumanode anders gewählt hätten.

Das Verfahren der direkten Bestimmung von Widerstand und Kapazität einer eingeschalteten Aluminiumelektrode mit Hilfe der Schwingungen einer Glimmlampe ist für den vorliegenden Zweck denkbar ungeeignet. Auch die theoretischen Überlegungen der Verfasser sind hier falsch. Ein Kondensator, der bei Belastung mit elektrischen Schwingungen Energieverluste hat, lässt sich formal mathematisch genau so gut als reiner Kondensator mit parallel geschaltetem wie mit vorgeschaltetem Widerstand darstellen und es gibt infolgedessen kein Mittel festzustellen, welche von beiden Darstellungen „die richtige“ ist. Dabei ist allerdings bei kleinen Verlusten des Kondensators der parallel geschaltet gedachte Widerstand unter Umständen sehr viel grösser als der vorgeschaltet gedachte. Mit abnehmenden Verlusten nähert sich der erstere dem Werte unendlich, der zweite dem Werte Null. Das haben die Verfasser anscheinend übersehen. Im übrigen folgt daraus, dass die wirksame Schicht in der Sperrichtung dauernd einen bestimmten geringen Strom hindurchlässt, dass sie einen bestimmten hohen Widerstand hat, den man natürlich als der Kapazität der Schicht parallel geschaltet ansehen kann und den ich bisher stets so angesehen habe. Ausserdem liegt meiner Ansicht nach vor beiden der relativ geringe, nur in der durchlässigen Richtung bemerkbare Widerstand der vom Elektrolyten erfüllten Poren der Hydroxydschicht. Warum durch diese Auffassung die Vorstellung, dass eine Sauerstoffschicht kapazitätsbildend wirkt, unzulässig wird, ist mir unverständlich.

Verfehlt erscheint mir weiter der Versuch der Verfasser, die sogenannte Funkenspannung der Ventilanode mit dem Phänomen des Simon-Unterbrechers erklären zu wollen: „Ist diese Temperatur (in der wirksamen Schicht, die nach den Verfassern aus reinem Wasser besteht) so gross, dass die Flüssigkeit in den Poren zum Sieden kommt, dann muss in den Poren das Phänomen des Simon-Unterbrechers eintreten, es werden sich Dampfblasen bilden, welche den Strom momentan unterbrechen und durch den Wegfall des Stromes wieder verschwinden . . .“ Hiergegen ist einzuwenden, dass es erstens zwei Arten von Funkenspannungen gibt. Beim Erreichen der ersten

Spannung setzen die Funken ein, während die Formierungsspannung stetig, wenn auch mit verringerter Geschwindigkeit, weiter wächst, bis wieder bei einer ganz bestimmten Spannung die Funken ihren Charakter ändern und die Spannung konstant wird. Diese zweite Spannung ist sowohl von der Stromstärke als vor allem von der Temperatur des Elektrolyten (bei unlöslichem Aluminium!) unabhängig. In Elektrolyten, in denen das Ventilmetall hinreichend unlöslich ist, hat man bei kochendem Elektrolyten und einer auf über 100° C befindlichen Ventilanode die gleiche Funkenspannung, wie bei einer Temperatur des Elektrolyten und der Anode unter 0° C. Endlich erhält man gerade bei möglichst scharf gekühlter Anode und möglichst kaltem Elektrolyten schon bei den geringsten Stromstärken die besten Funken. Schon bei einer Stromdichte von weniger als 1 Milliamp. pro Quadratzentimeter ist in diesem Falle ein ausgeprägtes Funkenspiel zu beobachten.

Was nun endlich die Theorie der Verfasser anlangt, welche die Ventilwirkung dadurch erklärt, dass aus den Poren des Aluminium-Hydroxydgels der Elektrolyt in der Sperrichtung kataphoretisch herausgepresst wird, während der entgegengesetzte Vorgang eintritt, wenn die Elektrode kathodisch geschaltet wird, so hätte sie aus den eingangs angegebenen Gründen eine einzige saubere Wechselstromoszillographenaufnahme darüber belehrt, dass diese Theorie unhaltbar ist, ganz abgesehen davon, dass die Ventilwirkung des Aluminiums in absoluter Schwefelsäure und in geschmolzenem Natriumnitrat sich genau so verhält wie in wässerigen Lösungen.

Das Vorstehende ist nur eine kleine Auslese meiner Bedenken und Einwände. Sie alle hier zu geben, würde zu weit führen.

Zum Schluss komme ich auf meine Eingangsbemerkung zurück. Ich würde mich sehr über eine neue Theorie der elektrolytischen Ventilwirkung freuen, die besser ist als die meine, die in verschiedener Hinsicht noch unbefriedigend ist. Die Schwierigkeiten meiner Theorie liegen allerdings auf ganz anderen Gebieten, als die Verfasser meinen und sind von ihnen überhaupt nicht gestreift worden. Ich vermag aber weder die Versuche, noch die Theorie der Verfasser als einen solchen Fortschritt anzuerkennen.

Über heterogene Gasgleichgewichte mit merklichen Dampfdrucken der Bodenkörper.

Von

Karl Jellinek.

(Eingegangen am 9. 7. 29.)

Gasgleichgewichte mit merklich flüchtigen Bodenkörpern werden thermodynamisch diskutiert.

In den weitaus meisten untersuchten heterogenen Gasgleichgewichten sind die Dampfdrucke der als rein vorausgesetzten Bodenkörper unmerklich klein, bzw. gegenüber dem gesamten Druck der Gasphase zu vernachlässigen.

Da in einer folgenden Arbeit von K. JELLINEK und A. RUDAT[1]) die Reduktionsgleichgewichte von Metallhalogeniden mit H_2 nach der Strömungsmethode bei so hohen Temperaturen gemessen wurden, dass die Dampfdrucke der Bodenkörper teilweise sehr merklich wurden, so entstand die Frage, wie in diesem Falle die Untersuchungsergebnisse zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten und zu thermodynamischen Überlegungen zu verwerten sind.

Wir wollen zunächst kurz die Verhältnisse bei heterogenen Gasreaktionen rekapitulieren, bei denen die Dampfdrucke der Bodenkörper zu vernachlässigen sind. Haben wir z. B. das Gleichgewicht:

$$PbJ_2 + H_2 \rightleftarrows Pb + 2\,HJ$$

bei solchen Temperaturen, wo die Dampfdrucke von Pb und PbJ_2 sehr klein sind, so brauchen wir nur H_2 von 1 Atm. Druck sehr langsam über das Gemenge von PbJ_2, Pb zu leiten, in dem abziehenden Gas das Verhältnis der Molzahlen von H_2 und HJ analytisch festzustellen, um auch die Partialdrucke von H_2 und HJ zu wissen. Es ergibt sich einfach:

$$p_{H_2} = 1 \cdot \frac{\text{Mole}\,H_2}{\text{Mole}\,H_2 + \text{Mole}\,HJ}\ \text{Atm.} \quad \text{und} \quad p_{HJ} = 1 \cdot \frac{\text{Mole}\,HJ}{\text{Mole}\,H_2 + \text{Mole}\,HJ}\,.$$

Die Gleichgewichtskonstante ist dann einfach:

$$K_p = \frac{p_{HJ}^2}{p_{H_2}}\,.$$

---

[1]) K. JELLINEK und A. RUDAT, Z. phys. Chem. 1929.

Die thermodynamische Behandlung dieser Gleichgewichte auf Grund der beiden ersten Hauptsätze ist kurz die folgende.

Das thermodynamische Potential des gesamten heterogenen Systems setzt sich aus dem der Gasphase und dem der reinen Bodenkörper additiv zusammen. Das thermodynamische Potential Φ_g einer gasförmigen Komponente von x Molen ist:

$$\Phi_g = x\left(S_g - \frac{U_g + Pv_g}{T}\right) = x\left(\left[\int_{Ta}^{T} \frac{C_p}{T} dT - R \ln P + S_{Ta,\, p=1} - R \ln X\right] - \frac{U_g + Pv_g}{T}\right) = x\Phi_{g,r} - xR \ln X,$$

wo S_g die Entropie von 1 Mol der Komponente in der Mischung, U_g ihre gesamte Energie, v_g das Volumen der ganzen Gasphase bei T und dem Gesamtdruck P ist, weiter C_p die Molekularwärme der Gaskomponente, $S_{Ta,\, p=1}$, die Entropie eines Mols der Komponente im Ausgangszustand (T_a, $p = 1$ Atm.), X den Molenbruch der Komponente bedeuten und endlich $\Phi_{g,r}$ das thermodynamische Potential von 1 Mol reiner Komponente bei T und dem Gesamtdruck P ist.

Da ferner das thermodynamische Potential von n Molen eines reinen Bodenkörpers

$$\Phi_f = n\left(S_f - \frac{U_f + Pv_f}{T}\right)$$

ist, so ist bei einer chemischen Reaktion über $dx = \nu_1 d\eta$ Mole eines ersten Stoffes (Gases) die Änderung des thermodynamischen Gesamtpotentials bei konstantem P und T wegen[1]):

$$d\Phi_{g_1} = \left(\Phi_{g,r} - R \ln X_1 - xR \frac{d \ln X_1}{dx}\right) dx$$
$$= \nu_1 (\Phi_{g,r} - R \ln X_1) d\eta - NR(dX_1)$$

und wegen[2]):

$$d\Phi_{f_1} = n_1 \Phi_{f_1,r} \cdot d\eta$$

gegeben durch:

$$d\Phi = \Sigma \nu (\Phi_{g,r} - R \ln X) d\eta - NR(dX_1 + dX_2 + \cdots) + \Sigma n \Phi_{f,r} d\eta,$$

wo über alle Stoffe zu summieren ist[3]). Da die Summe der Molen-

[1]) ν_1 Molekularkoeffizient des ersten Gases, $d\eta$ Anzahl der reagierenden Gasäquivalente, N ist die gesamte Zahl aller Mole in der Gasphase; $\frac{x}{N} = X_1$.

[2]) $\Phi_{f_1,r}$ das thermodynamische Potential von 1 Mol reinem Bodenkörper; n_1 sein Molekularkoeffizient.

[3]) $d\eta$ soll stets absolut genommen werden, die Molekularkoeffizienten der entstehenden Stoffe positiv, die der verschwindenden Stoffe negativ gezählt werden.

brüche der Gasphase stets konstant gleich 1 ist, so ist $dX_1 + dX_2 + \cdots = 0$. Ist das chemische System im Gleichgewicht, so muss $d\Phi$ bei einer virtuellen Verschiebung bei konstantem P und T gleich Null sein, und es gilt daher:

$$\Sigma\nu(\Phi_{g,r} - R\ln X) + \Sigma n\Phi_{f,r} = 0$$

bzw.

$$\Sigma\nu\ln X = \frac{1}{R}(\Sigma\nu\Phi_{g,r} + \Sigma n\Phi_{f,r}).$$

Da nun bei konstantem P und T die Grössen $\Phi_{g,r}$ und $\Phi_{f,r}$ Konstanten sind, gilt dies auch für $\Sigma\nu\ln X$, welches wir $\ln K_x$ setzen können, wo K_x der nur auf gasförmige Reaktionsteilnehmer bezügliche Molenbruchquotient des Massenwirkungsgesetzes ist und die entstehenden Stoffe im Zähler stehen. Setzen wir in die letzte Gleichung die Werte der thermodynamischen Potentiale ein, so bekommen wir:

$$\Sigma\nu\ln X = \frac{1}{R}\left(\Sigma\nu S_{g,r} - \frac{\Sigma\nu(U_{g,r} + Pv)}{T} + \Sigma n S_{f,r} - \frac{\Sigma n(U_{f,r} + Pv_{f,r})}{T}\right).$$

Wegen $\Sigma\nu U_g + \Sigma n U_f + P(\Sigma\nu v_g + \Sigma n v_f) = -Q_p$ (Wärmetönung bei konstantem T und P im egoistischen Vorzeichensystem), wird dies weiter:

$$\Sigma\nu\ln X = +\frac{1}{R}\left(\Sigma\nu S_{g,r} + \Sigma n S_{f,r} + \frac{Q_p}{T}\right)$$

bzw.[1]

$$\Sigma\nu\ln X = +\frac{1}{R}\left(\Sigma\nu\left[\int_{T_a}^{T}\frac{C_p}{T}dT - R\ln P + S_{T_a,\,p=1}\right]\right)$$
$$+\frac{1}{R}\Sigma n\left(\int_{T_a}^{T}\frac{C_p}{T}dT + S_{T_a}\right) + \frac{Q_p}{RT}$$

und endlich wegen $X_1 P = p_1$, dem Partialdruck des ersten Gases:

$$\ln K_p = \frac{Q_p}{RT} + \frac{\Sigma\nu}{R}\left(\int_{T_a}^{T}\frac{C_p}{T}dT + S_{T_a,\,p=1}\right) + \frac{\Sigma n}{R}\left(\int_{T_a}^{T}\frac{C_p}{T}dT + S_{T_a}\right), \quad (1)$$

wo K_p die Konstante des Massenwirkungsgesetzes für Partialdrucke ist.

Bedenkt man den KIRCHHOFFschen Satz für die Temperaturabhängigkeit der Wärmetönung:

$$Q_{p,T_2} = Q_{p,T_1} - \int_{T_1}^{T_2}\Sigma\nu C_p\cdot dT - \int_{T_1}^{T_2}\Sigma n C_p\cdot dT$$

---

[1]) In dem zweiten Glied der rechten Seite des folgenden Ausdrucks bedeutet C_p die Molekularwärme eines Bodenkörpers und S_{T_a} seine Entropie im Ausgangszustand T_a. Vom Druck kann sie oben genügend genau als unabhängig angesehen werden.

und wendet Gleichung (1) einmal für T_2 und einmal für T_1 an, so bekommt man:

$$\ln K_{p,\,T_2} = \frac{Q_{p,\,T_2}}{RT_2} + \frac{\Sigma\nu}{R}\left(\int_{Ta}^{T_2}\frac{C_p}{T}\,dT + S_{Ta,\,p=1}\right) + \frac{\Sigma n}{R}\left(\int_{Ta}^{T_2}\frac{C_p}{T}\,dT + S_{Ta}\right)$$

und

$$\ln K_{p,\,T_1} = \frac{Q_{p,\,T_1}}{RT_1} + \frac{\Sigma\nu}{R}\left(\int_{Ta}^{T_1}\frac{C_p}{T}\,dT + S_{Ta,\,p=1}\right) + \frac{\Sigma n}{R}\left(\int_{Ta}^{T_1}\frac{C_p}{T}\,dT + S_{Ta}\right)$$

bzw.

$$\left.\begin{aligned}\ln K_{p,\,T_2} - \ln K_{p,\,T_1} = \frac{Q_{p,\,T_1}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) - \frac{1}{RT_2}\int_{T_1}^{T_2}\Sigma\nu C_p\cdot dT \\ + \frac{1}{R}\int_{T_1}^{T_2}\frac{\Sigma\nu C_p}{T}\,dT - \frac{1}{RT_2}\int_{T_1}^{T_2}\Sigma n C_p\cdot dT + \frac{1}{R}\int_{T_1}^{T_2}\frac{\Sigma n C_p}{T}\,dT.\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Aus der bekannten Formel der partiellen Integration:

$$\int_{T_1}^{T_2} u\,dv = [uv]_{T_1}^{T_2} - \int_{T_1}^{T_2} v\,du$$

folgt aber:

$$\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p}{T}\,dT = \frac{1}{T_2}\int_{T_1}^{T_2} C_p\cdot dT + \int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T^2}\int_{T_1}^{T} C_p\,dT$$

und somit endlich aus Gleichung (2):

$$\left.\begin{aligned}\ln K_{p,\,T_2} - \ln K_{p,\,T_1} = \frac{Q_{p,\,T_1}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) + \int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T^2}\int_{T_1}^{T}\Sigma\nu C_p\cdot dT \\ + \int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T^2}\int_{T_1}^{T}\Sigma n C_p\cdot dT.\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

In K_p stehen die entstehenden Gase im Zähler, $Q_{p,\,T_1}$ ist im egoistischen Vorzeichensystem zu nehmen (vom System abgegebene Wärme positiv), in $\Sigma\nu$ und Σn sind die entstehenden Stoffe positiv zu nehmen. Wir haben so die gewöhnliche Form der Reaktionsisochore erreicht.

Wenn nun die Dampfdrucke der Bodenkörper der heterogenen Gasreaktion neben dem gesamten Druck P nicht mehr zu vernachlässigen sind, gestalten sich die Verhältnisse etwas komplizierter.

Setzen wir zunächst voraus, dass das gesamte Volumen V des ganzen Systems und T konstant gehalten werden, so ist vor der Reaktion und nach der Reaktion das nahezu konstante Volumen der Gasphase mit den gesättigten Dämpfen der Bodenkörper in gleicher Weise erfüllt. Bodenkörper verschwinden oder entstehen hier nur durch die chemische Reaktion. Die bei konstantem Volumen beobachtete Wärmetönung Q_v ist gleich der Änderung der gesamten Energie der Reaktionsteilnehmer; Gelegenheit zu irgendwelcher Arbeitsleistung ist nicht vorhanden.

Ganz anders aber liegen im allgemeinen die Verhältnisse, wenn die Reaktion bei konstantem P und T sich abspielt. Ist das Schema der Reaktion:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots + n_1 a_1 + n_2 a_2 + \cdots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \cdots$$
$$+ n_1' a_1' + n_2' a_2' + \cdots,$$

wo die Buchstaben A_1 usf. sich auf Gase und a_1 usf. sich auf Bodenkörper beziehen, so wollen wir zunächst die Volumänderung des Systems bei Reaktion über $\nu_1 d\eta$ Mole des Stoffes A_1 und konstantem P und T berechnen. Die Gasphase sei mit den Dampfdrucken aller Bodenkörper aufgesättigt. Wir betrachten soviel Ausgangsmischung der Gasphase, dass in ihr gerade 1 Mol aller Gase und Dämpfe zusammen enthalten ist. Jeder Bodenkörper ist dann mit einem konstanten Molenbruch $\frac{p_D}{P} = x_a$ vertreten. Die Summe der Molenbrüche aller Dämpfe ist Σx_a, für die nur gasförmigen Reaktionsteilnehmer bleibt die Summe der Molenbrüche $1 - \Sigma x_a$ übrig. Die Zahl der Mole nur gasförmiger Reaktionsteilnehmer in 1 Mol Ausgangsmischung ist also auch $1 - \Sigma x_a$. Wenn $\nu_1 d\eta$ Mole des Stoffes A_1 verschwinden, ändert sich die Molzahl der nur gasförmigen Reaktionsteilnehmer in 1 Mol Ausgangsmischung um $\frac{\Sigma \nu}{\nu_1} \nu_1 |d\eta|$ [1]. In der veränderten Ausgangsmischung sind dann $1 - \Sigma x_a + \Sigma \nu |d\eta|$ nur gasförmige Mole vorhanden. Die Zahl aller nach der Reaktion über $\nu_1 d\eta$ Mole in der Ausgangsmischung enthaltenen Mole (nur gasförmige Reaktionsteilnehmer und Dämpfe) sei y. Dann ist jetzt der Molenbruch der nur gasförmigen Reaktionsteilnehmer:

$$\frac{1 - \Sigma x_a + \Sigma \nu |d\eta|}{y} = 1 - \Sigma x_a .$$

[1]) Hierbei sind die Molekularkoeffizienten entstehender Stoffe positiv gezählt und $d\eta$ ist absolut genommen.

Denn bei konstantem P und T muss Σx_a, die Summe der Molenbrüche der Dämpfe, konstant bleiben und somit auch die Summe der Molenbrüche der nur gasförmigen Reaktionsteilnehmer konstant $1 - \Sigma \nu x_a$ sein. Somit ist $y = \frac{1 - \Sigma x_a + \Sigma \nu\, |d\eta|}{1 - \Sigma x_a}$. Das Volumen von 1 Mol Ausgangsmischung v_1 war $\frac{RT}{P}$; es ist nach der Reaktion über $\nu_1 d\eta$ Mole gleich $v_2 = \frac{yRT}{P}$. Die Volumänderung $v_2 - v_1$ der Gasphase ist somit:

$$v_2 - v_1 = \frac{RT}{P}(y-1) = \frac{RT}{P}\left(\frac{1 - \Sigma x_a + \Sigma \nu\, |d\eta|}{1 - \Sigma x_a} - 1\right) = \frac{RT}{P}\,\frac{\Sigma \nu\, |d\eta|}{1 - \Sigma x_a}.$$

Für die Reaktion über ν_1 Mole des Stoffes A_1 ist somit die Volumänderung der Gasphase:

$$v_2 - v_1 = \frac{RT}{P}\,\frac{\Sigma \nu}{1 - \Sigma x_a}.$$

Ist z. B. $\Sigma \nu$ positiv, so vergrössert sich das Volumen. Würden die Dampfdrucke neben P unmerklich sein, so würde sich das Volumen um $\frac{\Sigma \nu RT}{P}$ vergrössern, jetzt aber vergrössert es sich stärker um $\frac{\Sigma \nu RT}{P(1 - \Sigma x_a)}$.

Durch diese Volumänderung ist es bedingt, dass unabhängig von der chemischen Reaktion bei Volumvergrösserung die Bodenkörper in die Gasphase hineindampfen oder bei Volumverkleinerung sich kondensieren. Die Zahl der durch Volumveränderung der Gasphase, unabhängig von der chemischen Reaktion, verdampfenden Mole ist gegeben durch:

$$\frac{\Sigma \nu RT}{P(1 - \Sigma x_a)} \cdot \frac{\Sigma p_D}{RT} = \frac{\Sigma \nu \cdot \Sigma x_a}{(1 - \Sigma x_a)}.$$

Die genaue gesamte Volumänderung des Systems bei Reaktion über ν_1 Mole des Stoffes A_1 ist gleich der Summe der Volumänderungen von Gasphase und Bodenkörpern. Sie ist also:

$$\Delta v = \frac{RT}{P}\,\frac{\Sigma \nu}{1 - \Sigma x_a} + \Sigma n v_f - \frac{\Sigma \nu \Sigma (x_a \cdot v_f)}{(1 - \Sigma x_a)},$$

wobei der zweite Summand der Veränderung des Bodenkörpervolumens durch die chemische Reaktion und der dritte der durch Verdampfung oder Kondensation Rechnung trägt. Die beiden letzten Summanden werden wohl immer neben dem ersten zu vernachlässigen sein.

Die Arbeitsleistung des Systems durch Volumänderung wird sein:

$$P \cdot \Delta v = \frac{\Sigma \nu}{1 - \Sigma x_a} (RT - P\Sigma(x_a \cdot v_f)) + P\Sigma n v_f.$$

Man wird für gewöhnlich diese Arbeitsleistung genügend genau gleich

$$P \cdot \Delta v = \frac{\Sigma \nu RT}{1 - \Sigma x_a} .$$

setzen können[1]).

Die Wärmetönung der heterogenen Reaktion Q_p mit merklichen Dampfdrucken der Bodenkörper ist gegeben nach dem ersten Hauptsatz durch:

$$U = a - Q_p \quad \text{bzw.} \quad Q_p = a - U,$$

wo U die Änderung der gesamten Energie des Systems ist und a die ausgetauschte Arbeit (vom System abgegebene negativ gezählt) ist.

Nun ist U die Änderung der gesamten Energie des Systems gleich Q_v, der Wärmetönung bei konstantem Volumen, vermehrt um $\frac{\Sigma \nu \Sigma(x_a |\lambda_i|}{1 - \Sigma x_a}$, wo $|\lambda_i|$ die absolut genommene innere Verdampfungswärme der in die Gasphase, unabhängig von der chemischen Reaktion verdampfenden Stoffe ist. Die Arbeitsleistung a ist gleich[1]):

$$a = -\Sigma \nu RT - \Sigma \nu RT \frac{\Sigma x_a}{1 - \Sigma x_a},$$

folglich wird:

$$Q_p = a - U = (Q_v - \Sigma \nu RT) - \frac{\Sigma \nu}{1 - \Sigma x_a} \cdot \Sigma x_a (|\lambda_i| + RT)$$

oder

$$Q_p = Q_p' - \frac{\Sigma \nu}{1 - \Sigma x_a} \cdot \Sigma (x_a |\lambda_a|).$$

Die Wärmetönung der heterogenen Gasreaktion Q_p ist jetzt gleich der Wärmetönung Q_p' der **reinen** heterogenen Gasreaktion vermindert um die äusseren Verdampfungswärmen der in die Volumvergrösserung hineindampfenden Bodenkörper. Die Grösse Q_p' kann man also berechnen, wenn man Q_p um die erwähnte Grösse korrigiert. Man könnte

[1]) Man kann sich die gesamte Arbeitsleistung aus der der nur gasförmigen Reaktionsteilnehmer $\Sigma \nu \cdot RT$ und der der Dämpfe $\Sigma \nu RT \frac{\Sigma x_a}{1 - \Sigma x_a}$ zusammengesetzt denken. Die Arbeitsleistung der nur gasförmigen Reaktionsteilnehmer ($\Sigma \nu RT$) verhält sich zu der der verdampfenden Moleküle wie $1 - \Sigma x_a : \Sigma x_a$, d. h. wie die Molenbrüche.

auch Q'_p aus $Q'_v - \Sigma \nu R T$ berechnen oder man könnte auch Q'_p aus einer Wärmetönung, die man bei tieferen Temperaturen $Q_{p, T}$, wo die Dampfdrucke noch zu vernachlässigen sind, beobachtet hat, nach der Gleichung:

$$Q'_{p,\,T_2} = Q_{p,\,T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \Sigma \nu C_p \, d T - \int_{T_1}^{T_2} \Sigma n C_p \, d T$$

ermitteln.

Will man nun die Reaktionsisochore für eine heterogene Gasreaktion mit merklichen Dampfdrucken der Bodenkörper ableiten, so wiederholen sich die Betrachtungen von oben. Bei der Reaktion über $\nu_1 d\eta$ Mole des Stoffes A_1 bleibt der Ausdruck für die Änderung des thermodynamischen Potentials des gesamten Systems unverändert. Denn eine Verdampfung oder Kondensation eines Bodenkörpers ändert das thermodynamische Potential des Systems, falls nur Sättigung der Gasphase mit Dampf vorliegt, nicht[1]). Ferner wird auch jetzt, wie oben, die Grösse $N R (d X_1 + d X_2 + \cdots)$, wo N die gesamte Zahl der Mole in der Gasphase und $d X_1, d X_2 \ldots$ die Änderung der Molenbrüche der nur gasförmigen Reaktionsteilnehmer bei der Reaktion über $\nu_1 d\eta$ Mole des Stoffes A_1 sind, gleich Null. Stets muss nämlich bei konstantem P und T die Summe der Dampfmolenbrüche Σx_a konstant sein und daher auch die Summe der nur gasförmigen Molenbrüche $1 - \Sigma x_a$ auch konstant sein. Also muss die Summe der Änderungen der nur gasförmigen Molenbrüche Null sein.

Es wird also genau so wie früher

$$\Sigma \nu \ln X = \frac{1}{R}\left[\Sigma \nu S_{g,\,r} + \Sigma n S_f - \frac{\Sigma \nu U_{g,\,r} + \Sigma n U_{f,\,r} + P(\Sigma \nu v + \Sigma n v_f)}{T}\right].$$

Nun ist aber die Grösse

$$\Sigma \nu U_{g,\,r} + \Sigma n U_{f,\,r} + P(\Sigma \nu v + \Sigma n v_f)$$

nichts anderes als der negative Wert der Wärmetönung der reinen heterogenen Gasreaktion, die wir oben mit Q'_p bezeichnet haben. Es wird somit:

$$\Sigma \nu \ln X = \frac{1}{R}\left[\Sigma \nu S_{g,\,r} + \Sigma n S_{f,\,r} + \frac{Q'_p}{T}\right]$$

und endlich eben so wie früher:

$$\ln K_p = \frac{Q'_p}{R T} + \frac{\Sigma \nu}{R}\left(\int_{Ta}^{T} \frac{C_p}{T} \, d T + S_{Ta,\,p=1}\right) + \frac{\Sigma n}{R}\left(\int_{Ta}^{T} \frac{C_p}{T} \, d T + S_{Ta}\right). \quad (4)$$

[1]) $\Phi_D - \Phi_{fl} = \left(S_D - S_{fl} - \frac{U_D - U_{fl} + p_D(v_D - v_{fl})}{T}\right) = \left(\frac{\lambda}{T} - \frac{\lambda}{T}\right) = 0.$

Der Ausdruck (4) unterscheidet sich von Gleichung (1) nur dadurch, dass in (4) die Grösse Q'_p statt Q_p steht. Er geht also durch eine völlig analoge Umformung, wie sie zu Gleichung (3) führte, über in:

$$\left.\begin{aligned} \ln K_{p,\,T_2} - \ln K_{p,\,T_1} = \frac{Q_{p,\,T_1}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) + \int\limits_{T_1}^{T_2} \frac{d\,T}{T^2} \int\limits_{T_1}^{T} \Sigma \nu C_p d\,T \\ + \int\limits_{T_1}^{T_2} \frac{d\,T}{T_2} \int\limits_{T_1}^{T} \Sigma n C_p d\,T . \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

In den K-Grössen kommen nur die Partialdrucke der nur gasförmigen Reaktionsteilnehmer vor, und zwar die der entstehenden Stoffe im Zähler. Bei der Ermittlung dieser Partialdrucke z. B. nach der Strömungsmethode ist von dem gesamten Druck des Systems die Summe der Dampfdrucke der Bodenkörper abzuziehen und der restierende Druck so auf die nur gasförmigen Reaktionsteilnehmer zu verteilen, wie es das Verhältnis der Stoffmolzahlen verlangt, die in dem abziehenden Gasgemisch analytisch festgestellt werden.

Die Wärmetönung $Q_{p,\,T_1}$ ist allein die der reinen heterogenen Gasreaktion. Wenn zwar bei der Temperatur T_1, nicht mehr aber bei der Temperatur T_2 die Dampfdrucke der Bodenkörper zu vernachlässigen sind, so kann für $Q_{p,\,T_1}$ die direkt bei T_1 unter konstantem Druck calorimetrisch beobachtete Wärmetönung eingesetzt werden. Sind dagegen auch schon bei der Temperatur T_1 die Dampfdrucke der Bodenkörper merklich und beobachtet man beim Überleiten von $|\Sigma \nu_a|$ Molen der Ausgangsphase über die Bodenkörper bei T_1 und dem konstanten Druck P direkt calorimetrisch die Wärmetönung $Q_{p,\,T_1}$, so ist diese folgendermassen zu korrigieren. In die $\Sigma \nu_a$ Mole Gas dampfen zunächst ohne Reaktion $|\Sigma \nu_a| \dfrac{\Sigma x_a}{1 - \Sigma x_a}$ Dampfmole bis zur Sättigung hinein, die Gesamtmolzahl in der gesättigten Ausgangsphase ist dann $\dfrac{|\Sigma \nu_a|}{1 - \Sigma x_a}$. Das Volumen der Ausgangsphase ist dann

$$\left(\frac{\Sigma \nu_a}{1 - \Sigma x_a}\right)\frac{R\,T}{P},$$

somit die Zahl der verdampften Mole des ersten Bodenkörpers

$$\frac{p_{D_1} \cdot v}{R\,T} = \frac{|\Sigma \nu_a|}{1 - \Sigma x_a} \cdot x_a .$$

Es wird also zunächst noch ohne jede chemische Reaktion die Wärmeabsorption $\frac{|\Sigma\nu_a|}{1-\Sigma x_a}\cdot\Sigma x_a\cdot|\lambda_a|$ beobachtet. Setzt jetzt die chemische Reaktion ein, so wird, wie früher auseinandergesetzt, weiter Q'_p, d. h. die Wärmetönung der eigentlichen heterogenen Reaktion und ferner noch die Wärmeabsorption $\frac{\Sigma\nu}{1-\Sigma x_a}\Sigma x_a|\lambda_a|$ beobachtet. Es gilt also:

$$\left.\begin{aligned} Q_p &= Q'_p - \frac{\Sigma\nu}{1-\Sigma x_a}\Sigma x_a|\lambda_a| - \frac{|\Sigma\nu_a|}{1-\Sigma x_a}\cdot\Sigma x_a|\lambda_a| \\ &= Q'_p - \frac{\Sigma x_a|\lambda_a|}{1-\Sigma x_a}(\Sigma\nu + |\Sigma\nu_a|). \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

In Gleichung (6) ist $\Sigma\nu$ die algebraische Summe der Molekularkoeffizienten aller gasförmigen Reaktionsteilnehmer (entstehende Stoffe positiv gezählt), während $\Sigma\nu_a$ nur die absolut genommene Summe der Molekularkoeffizienten der Ausgangsgase ist. Erst die durch die geschilderte Korrektur aus der direkt beobachteten Grösse Q_p gewonnene Grösse Q'_p dürfte in Gleichung (5) eingesetzt werden. In Gleichung (5) sind endlich noch bei $\Sigma\nu$ und Σn die entstehenden Stoffe stets positiv zu zählen.

Beispiele für heterogene Gasreaktionen mit merklich flüchtigen Bodenkörpern sind, wie erwähnt, in einer folgenden Arbeit von K. Jellinek und A. Rudat[1]) gegeben.

Zusammenfassung.

Die Gleichung der Reaktionsisochore für heterogene Gasgleichgewichte mit merklich flüchtigen Bodenkörpern wird diskutiert. Insbesondere wird das Verhältnis der dort vorkommenden Wärmetönung zu einer etwa direkt calorimetrisch beobachteten erörtert.

[1]) K. Jellinek und A. Rudat, Z. phys. Chem. 1929.

Danzig, Technische Hochschule.
Juni 1929.

Bücherschau.

Handbuch der Experimentalphysik, herausgegeben von W. Wien und F. Harms. Bd. 8, 1. Teil: A. Eucken: Energie- und Wärmeinhalt. XVI und 736 Seiten, 235 Abbildungen. Preis brosch. M. 63.—, geb. M. 65.—. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929.

Das Buch behandelt in einem allgemeinen Teil die calorischen Grundbegriffe und ihre thermodynamischen Zusammenhänge, die energetischen Masseinheiten, die allgemeinen Grundlagen der experimentellen Bestimmung des Energie- und Wärmeinhalts. Den weitaus überwiegenden Raum nimmt der spezielle Teil ein, der die Abhängigkeit des Wärmeinhalts von Temperatur und Volumen bzw. Druck (spezifische Wärme usw.) in den drei Aggregatzuständen, die Wärmetönungen bei Änderung des Aggregatzustandes, Mischungswärmen und Reaktionswärmen behandelt. Überall sind sowohl die direkten und indirekten experimentellen Methoden, als auch die vorliegenden Ergebnisse und deren theoretische Bedeutung besprochen.

Dieses Werk weist eine Reihe von Vorzügen auf, die sich selten in einem Buche vereinigt finden. Da der Verfasser sowohl hinsichtlich der experimentellen Methodik, als auch hinsichtlich der theoretischen Auswertung und Deutung über der Materie steht, verhindert die das umfangreiche Thema erschöpfende Darstellung durchaus nicht, dass die Aufmerksamkeit des Lesers ständig auf das wesentliche gerichtet wird. Dies zeigt sich schon im allgemeinen Teil bei der Besprechung der einzelnen, für calorimetrische Messungen massgebenden Faktoren, insbesondere bei der Besprechung der Wärmeverluste und der Temperaturmessung; die Vorzüge und Nachteile der einzelnen Methoden (adiabatische und nichtadiabatische Messung, Differentialmethode usw.; Quecksilberthermometer, Widerstandsthermometer, Thermoelement) werden in ebenso klarer wie treffender Weise hervorgehoben.

Im speziellen Teil werden alle in Betracht kommenden Methoden mit grosser Sorgfalt besprochen; zahlreiche, den Originalabhandlungen entnommene Abbildungen unterstützen die Darstellung, so dass der Leser in allen Fällen ein für die erste Orientierung, in vielen Fällen auch ein für die endgültige Information vollkommen ausreichendes Bild gewinnt. Welchen Wert eine derartige vollständige und dabei kritische Darstellung als Hilfsmittel experimenteller Arbeit besitzt, kann jeder ermessen, der auf diesem Gebiete tätig ist oder auf einem andern, für welches eine ähnlich reichhaltige Literatur vorliegt.

Die Besprechung der theoretischen Zusammenhänge steht, sowohl was den Umfang und die Auswahl des Stoffes betrifft, als auch hinsichtlich der Art der Darstellung auf gleicher Höhe.

Besonders hervorgehoben sei, dass auch die Probleme, welche zum Teil andern Gebieten zugehören, in ausreichendem Masse behandelt werden, so etwa der elektro- und magnetocalorische Effekt, ferner die Aufschlüsse, die aus optischen Daten für die spezifischen Wärmen, ferner für Reaktionswärmen zu gewinnen sind.

Einige Bemerkungen seien dem Referenten über die Darstellung der thermodynamischen Beziehungen und über thermodynamische Rechenverfahren gestattet; es handelt sich um Einzelheiten, die in einem für den Forscher bestimmten Handbuch von geringerer Wichtigkeit sind, jedoch nach Ansicht des Referenten eine allgemeinere Bedeutung besitzen. Durch die Unterscheidung der Begriffe extensiv

und intensiv gewinnt die Darstellung thermodynamische Beziehungen wesentlich an Klarheit und Durchsichtigkeit; im vorliegenden Werk hätte sich unter anderem von selbst ergeben, dass die Gesamtenergie U eine Funktion sämtlicher Molzahlen nicht nur sein kann (S. 7), sondern als homogene Funktion ersten Grades auch sein muss. Die Einführung der Grundgleichung für die partiellen molaren Grössen (verallgemeinerte Gibbs-Duhem-Margulessche Gleichung), die nur gelegentlich auf S. 357 in einer Anmerkung für den besonderen Fall der spezifischen Wärmen abgeleitet wird, hätte die Darstellungen der Beziehung zwischen den verschiedenen Verdünnungswärmen (S. 24ff.) wesentlich vereinfachen können. Zur Frage der Rechenverfahren und der Bezeichnungsweise sei nur bemerkt, dass die vielen verschiedenen Verdünnungs- und Lösungswärmen, die in der Literatur definiert werden, sich bei näherer Betrachtung unnötig erweisen; man kommt in allen Fällen mit dem (extensiven) Wärmeinhalt und dem partiellen molaren Wärmeinhalt aus.

Für den Wert dieses Buches, welches ja nicht für den Studenten bestimmt ist, ist dies alles von geringerem Belange; die Aufgabe eines Hilfsmittels für den experimentell tätigen Forscher erfüllt es in hervorragender Weise. *Otto Redlich.*

Gerbereichemisches Taschenbuch (VAGDA-Kalender). Herausgegeben von der Vereinigung der akademischen Gerberei-Chemiker in Darmstadt. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1929.

Das vorliegende Taschenbuch erscheint in seiner zweiten Auflage erweitert und verbessert. Es ist eine Sammlung der in der Gerbereichemie bewährten, wichtigsten und gebräuchlichsten Analysen und Untersuchungsmethoden.

Vielleicht wäre es von allgemeinem Interesse, wenn das Büchlein ein in Form einer Übersicht gehaltener Abschnitt über die Gerberei, über die neuesten Ansichten und Arbeiten auf diesem Gebiet vorangeht. Das Buch dürfte dann nicht nur unter den Gerbereifachleuten, sondern auch in technischen Untersuchungslaboratorien und unter den technologisch interessierten Chemikern Verbreitung finden, zumal sich neuerdings für die Gerbereichemie erhöhtes Interesse zeigt. *v. Deines.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.